

Ein- und Zwei-Photon- Photoemissionsspektroskopie von Oberflächenzuständen an Ni(111)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Universität-Gesamthochschule Essen

von
Roland Paucksch
aus Hannover

Essen
2000

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Zacharias

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Aeschlimann

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2000

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	3
2 Grundlagen.....	5
2.1 Die Photoelektronenemission.....	5
2.2 Photoelektronenspektroskopie	6
2.2.1 Ein- und Zwei-Photonen-Photoemission	7
2.2.2 Inverse Photoemission	7
2.2.3 Winkelauflösende Photoemissionsspektroskopie	8
2.2.4 Volumenbandstrukturen.....	11
2.2.5 Bestimmung der Austrittsarbeit	14
2.3 Photoemissionsmodelle.....	15
2.3.1 Das Drei-Schritt-Modell	15
2.3.2 Verbesserungen des Drei-Schritt-Modells	20
2.3.3 Grenzen des Drei-Schritt-Modells	23
2.3.4 Das Ein-Schritt-Modell.....	23
2.4 Oberflächenzustände	28
2.5 Bildladungszustände	34
2.6 Linienformen.....	38
2.6.1 Lebensdauer verbreiterung.....	38
2.6.2 Instrumentelle Auflösung.....	41
2.6.3 Temperatureffekte.....	44
2.7 Punktgruppensymmetrie in Festkörpern und Auswahlregeln	46
3 Versuchsaufbau und Meßprinzip.....	49
3.1 Das Lasersystem.....	49
3.2 Vakuumkammer	51
3.3 Probenhalter und Probenpräparation	51
3.3.1 Elektronenspektrometer	53
3.3.2 Flugstrecke und Detektor	53
3.3.3 Meßwerterfassung	55
3.3.4 Auflösungsvermögen	56
3.4 Auswertung von Flugzeitspektren.....	58

3.4.1	Energietransformation	58
3.4.2	Kontaktpotential	59
3.4.3	Energiekorrektur durch Flugzeit-Simulation	60
3.4.4	Winkelkorrektur bei Dispersion	61
3.4.5	Auswertung von Signalen aus Oberflächenzuständen	62
3.4.6	Die Fermikante	63
4	Versuchsergebnisse und Bewertung	65
4.1	Abbildung der besetzten Zustandsdichte	65
4.2	Oberflächenzustände	66
4.2.1	Ein-Photon-Photoemission	68
4.2.2	Zwei-Photon-Photoemission	71
4.2.3	Dispersion	72
4.2.4	Linienbreite	79
4.2.5	Aufspaltung aufgrund Austauschwechselwirkung	81
4.2.6	Symmetriebetrachtung	84
4.3	($n = 1$)-Bildladungszustand	88
4.3.1	Resonante Anregung	89
4.3.2	Dispersion	92
4.3.3	Temperaturabhängigkeit	95
4.3.4	Polarisationsabhängigkeit	101
4.3.5	Leistungsabhängigkeit	103
4.4	($n = 1$)-Bildladungszustand bei CO-Adsorption	106
4.4.1	CO-Ni(111) Überstrukturen	108
4.4.2	Oberflächen- und Bildladungszustand	110
4.4.3	2-PPE von CO-induzierten Zuständen	116
5	Zusammenfassung und Ausblick	119
A	Elektronenreflektoren	123
A.1	Konstruktion	123
A.2	Berechnungsvorschrift	125
A.3	Realisierung	127
A.4	Abbildungseigenschaften	132
A.5	Schlußbetrachtung	137
B	Literaturverzeichnis	139
C	Liste häufig verwendeter Abkürzungen und Formelzeichen	147
D	Lebenslauf	149
E	Danksagung	151

1 Einleitung

In den letzten 30 Jahren war die Photoelektronenspektroskopie eine der wichtigsten experimentellen Methoden zur Messung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Neben der „einfachen“ Photoemission werden noch Inverse und zunehmend Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Ein-Photonen-Photoemission (1-PPE) liefert Informationen über die besetzten Zustände in Atomen, Molekülen und Festkörpern. Dies ist die früheste benutzte Methode, da das hierfür benötigte Licht geringer Intensität technisch relativ leicht zu erzeugen ist. Die Auflösung der Messungen wird dabei durch die Bandbreite der verwendeten Strahlung bestimmt. Den Grundstein dieser Methode legte Einstein, als er den Photoeffekt als Absorption der Energie eines Lichtteilchens (eines Photons) durch ein Elektron im Atom beschrieb, das aufgrund der hinzugewonnenen kinetischen Energie das anziehende Potential des Atoms verläßt [Ein 05]. Die Messung der kinetischen Energie des emittierten Elektrons läßt Rückschlüsse auf das Energieniveau des Ausgangszustandes zu und im Falle eines Festkörperverbundes von Atomen durch Analyse des Emissionswinkels auch auf die Impulsabhängigkeit ganzer Energiebänder.

Unbesetzte elektronische Zustände können sowohl mit Inverser Photoemissionsspektroskopie (IPE) [Dos 85, Smi 93], als auch mit Zwei-Photonen-Photoemission (2-PPE) [Ste 89, Ste 94, Fau 94b] spektroskopiert werden. Die IPE läuft zeitlich invers zur 1-PPE ab. Es wird ein Strahl von Elektronen definierter kinetischer Energie auf einen Festkörper gesendet. Ein kleiner Bruchteil von ihnen besetzt dort leere Energieniveaus. Fallen sie in ein niedrigeres energetisches Niveau, so senden sie ein Photon aus, dessen Frequenz dem Energieunterschied der beteiligten Niveaus entspricht.

2-PPE stellt eine neuere Methode zur Spektroskopie unbesetzter Zustände dar, bei der ein Elektron in einem ersten Schritt in ein unbesetztes Zwischenniveau gehoben wird, dessen Energie aber noch nicht zur Emission ausreicht. Danach wird das angeregte Elektron in einem zweiten Schritt soweit angeregt, daß es emittiert wird. Dieses Zwischen-niveau liegt daher prinzipiell zwischen der Obergrenze der besetzten Niveaus und dem darüberliegenden Vakuumniveau, dessen Überschreiten die Emission des Elektrons bedeutet. Eine weitere Einschränkung stellt die starke Intensitätsabhängigkeit von der Lebensdauer der angeregten Zwischenniveaus dar. Dafür bietet die 2-PPE-Methode eine deutlich höhere Energieauflösung als die IPE und ermöglicht eine polarisationsabhängige Vermessung von Zuständen. 2-PPE kann ebenfalls dazu benutzt werden, um dynamische

Prozesse direkt durch zeitverzögerte 2-Photon-Anregung zu beobachten [Hai 95, KHH 96, HKW 96, WKH 96, BPA 97, Wol 97].

Die wichtige Rolle von leeren elektronischen Zuständen bei dynamischen Prozessen wurde durch Beobachtung von elektronisch angeregten Desorptionsprozessen erkannt. Sogenannte Bildladungszustände stellen eine besondere Form von unbesetzten Oberflächenzuständen dar. In den letzten Jahren wurde 2-PPE erfolgreich bei der Untersuchung von Bildladungszuständen von Metallen angewendet [GHH 85, GHH 86, Ste 89, SFS 90, FSF 90, SFF 92, Ste 93, Fau 94]. Wegen den vergleichsweise langen Lebensdauern dieser Zustände konnte dabei eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden.

Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, eine Apparatur für die Spektroskopie von Photoelektronen aufzubauen, und damit besetzte und unbesetzte elektronische Zustände von Nickel, einem 3d-Metall zu untersuchen. Die Messungen wurden an der (111)-Oberfläche eines Nickel-Einkristalls durchgeführt. Die Ausgangssituation war der Entwurf einer Ultrahochvakuumkammer (UHV). Die zur Durchführung der Versuche nötigen Apparaturen wurden für die geplanten Oberflächenexperimente neu entworfen bzw. zusammengestellt. In diesem Rahmen wurde ein energetisch hochauflösendes Flugzeit-Elektronen-Spektrometer entwickelt und eingesetzt. Bei der Auswahl der Lichtquelle und dem Entwurf der Vakuumkammer wurde Wert sowohl auf weitere Verwendbarkeit für Oberflächen- und Gasphasenexperimente als auch auf die Eignung als Anregungsquelle für Flugzeitelektronenspektrometrie gelegt.

2 Grundlagen

2.1 Die Photoelektronenemission

Wird die Oberfläche eines Metalls mit Photonen einer Energie $E_{ph} = h \cdot \nu$ bestrahlt, die größer ist, als die Austrittsarbeit

$$\Phi = E_{vak} - E_F, \quad (2.1)$$

so findet Photoemission (PE) statt. Die Fermienergie E_F ist dabei diejenige Energie, bis zu der alle elektronischen Zustände im Metall bei einer Probentemperatur von $T = 0$ K besetzt sind. Das Vakuumniveau E_{vak} bezeichnet die Grenzenergie zwischen gebundenen und ungebundenen Zuständen. Durch Absorption eines Photons werden Elektronen aus einem besetzten Anfangszustand E_i unterhalb der Fermienergie E_F in einen unbesetzten Endzustand E_f oberhalb des Vakuumniveaus E_{vak} angeregt und – falls sie nicht durch Streuung einen Teil ihrer Energie verlieren – mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = h\nu - E_i - \Phi \quad (2.2)$$

emittiert (Energieerhaltung in der „Ein-Elektron-Näherung“). Hierbei werden die Bindungsenergien üblicherweise relativ zur Fermienergie angegeben. Da die typischen Übergangszeiten $\Delta\tau = 1/E_{ph}$ in der Größenordnung 10^{-18} liegen, können die Atome des Festkörpers oder Moleküls nicht auf die geänderte Elektronenkonfiguration des Systems reagieren („Born-Oppenheimer-Näherung“).

Die Wahrscheinlichkeit eines Elektrons, nach der Anregung unelastisch gestreut zu werden, steigt mit der zurückzulegenden Wegstrecke zur Oberfläche. Da die daraus resultierende mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen je nach Anregungsenergie nur einige Gitterkonstanten beträgt, tragen nur die obersten Atomlagen der Probe zur ungestreuten Photoemission bei. Gestreute Elektronen verlieren ihre Information über ihren Anfangszustand und tragen zum Untergrund in den Photoemissionsspektren bei, der durch mögliche Vielfachstreuung zum niederenergetischen Ende des Emissionsspektrums zunimmt. Aufgrund der Oberflächensensibilität sind zur Spektroskopie atomar saubere Oberflächen nötig, die nur im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert und untersucht werden können.

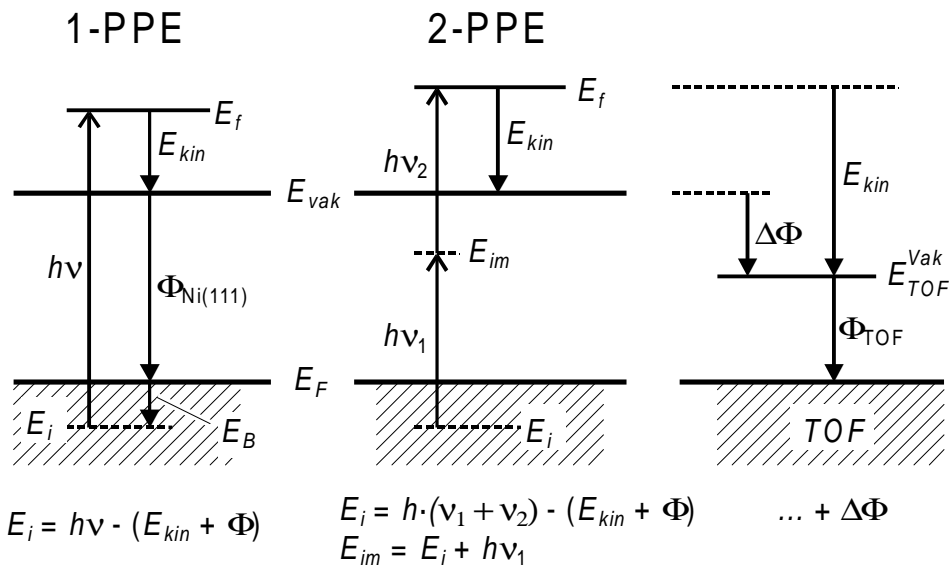


Abbildung 2.1: Idealisierter Photoionisationsprozeß: Links und Mitte die Anregung eines Elektrons aus dem Anfangszustand E_i in den Endzustand E_f durch Absorption eines bzw. zweier Photonen. Besteht eine Kontaktspannung $\Delta\Phi$ zwischen Probe und Detektor (TOF), so tritt eine zusätzliche Beschleunigung des Photoelektrons auf.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Potentiale bei einfacher Photoemission, d. h. nach Absorption eines einzelnen Photons (1-PPE), und nach Absorption zweier Photonen mit Anregung über einen Zwischenzustand E_{im} (2-PPE). Besteht zwischen der Oberfläche und dem Elektronendetektor ein Potentialunterschied, etwa durch eine äußere Spannung, oder eine Differenz der Austrittsarbeiten der verwendeten Materialien, so wirkt auf das Photoelektron eine zusätzliche beschleunigende oder bremsende Spannung.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden von elektronischen Zuständen ist die Photoelektronenspektroskopie (PES) [WSM 80, Ste 94, Hüf 96]. Diese Methode nutzt den oben beschriebenen photoelektrischen Effekt, indem die Festkörperoberfläche durch monochromatische (und eventuell polarisierte) elektromagnetische Strahlung angeregt und die kinetische Energie und der Emissionswinkel der ausgelösten Photoelektronen gemessen wird. Übliche Anregungsquellen im UV- (UPS) und Röntgenbereich (XPS) sind dabei He-Gasentladungslampen von $h \cdot \nu = 21,22$ und $40,82$ eV mit einer Linienbreite von $\Delta E = 3$ und 17 meV), die K_{α} -Strahlungen von z. B. Al oder Mg, Synchronstrahlung (abstimmbar über weite Wellenlängenbereiche) und UV-Laser (schmalbandige polarisierte Strahlung).

2.2.1 Ein- und Zwei-Photonen-Photoemission

Bei der Photoemissionsspektroskopie werden generell Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb E_F in unbesetzte Zustände oberhalb E_F angeregt. Es wird die vereinte Zustandsdichte („joint density of states“, JDOS) zwischen den besetzten Zuständen unterhalb und den unbesetzten Zuständen oberhalb E_F spektroskopiert. Dabei können durch 1-PPE keine Zustände zwischen E_F und dem Vakuumniveau E_{Vak} detektiert werden, da angeregte Elektronen in diesem Energiebereich nicht genügend Energie besitzen, um die Potentialbarriere der Oberfläche zu überwinden. Die Intensität des gemessenen Signals hängt dabei von der JDOS der beteiligten Zustände und der eingestrahlten Lichtintensität ab. Bei typischen Anregungsenergien zwischen 1 und 100 eV beträgt die mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen im Kristall nur wenige Gitterkonstanten, ehe sie unelastisch gestreut werden. Das führt dazu, dass die PES eine sehr oberflächenempfindliche Meßmethode ist (siehe auch Abschnitt 2.3.1.2).

Bei Anregung durch 2-PPE werden Elektronen zunächst in einen Zwischenzustand E_{im} oberhalb E_F angeregt und erst nach Absorption eines zweiten Photons in einen Zustand über E_{Vak} angeregt. Damit die Elektronen nicht schon in einem Schritt emittiert werden, muß also die Energie des Zwischenzustandes zwischen E_F und E_{Vak} liegen. Damit können mit dieser Methode im Gegensatz zur 1-PPE Zustände im Energiebereich zwischen E_F und E_{Vak} spektroskopiert werden können.

Je größer die Lebensdauer des Zwischenzustandes, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron vor dem Zerfall in einen niederenergetischen Zustand ein zweites Photon absorbiert. Die Anregungswahrscheinlichkeit eines Zustandes steigt proportional zur Anzahl der eingestrahlten Photonen pro Anregungsimpuls an. Die Wahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons, innerhalb desselben Impulses vor seinem Zerfall ein weiteres Photon zu absorbieren, ist daher in erster Näherung (d. h. unter Vernachlässigung nichtlinearer Effekte) quadratisch von der eingestrahlten Leistungsdichte abhängig.

2.2.2 Inverse Photoemission

Die Inverse Photoemission (IPE) läuft komplementär zur beschriebenen Photoemission ab. Hier werden monochromatische Elektronen bestimmter Energie auf die Oberfläche gesendet, die freie Zustände E_i im Kristall besetzen. Beim anschließendem Zerfall in tieferliegende Energieniveaus E_f wird ein Photon ausgesendet, dessen Energie der Energiedifferenz der beteiligten Zustände entspricht: $E_{hv} = E_f - E_i + \Phi$. Aus der bekannten Einfallrichtung der Elektronen und der gemessenen Photonenergie können Informationen über die Energie und den \mathbf{k} -Vektor von den unbesetzten Endzuständen E_f im Kristall und an der Oberfläche gewonnen werden [Smi 93].

Das mit dieser Methode erreichbare spektrale Auflösungsvermögen beträgt ca. 250 meV [Him 91], was etwa dem Zehntel der Auflösung von Photoemissionsexperimenten entspricht. Das liegt an der Erzeugungsmethode des Elektronenstrahls durch thermische Emission von Elektronen aus einer Glühkathode. Eine weitere Monochromatisierung dieser Elektronen ist möglich, führt aber zu drastischen Intensitätsverlusten des Strahls.

Die kurzen Lebensdauern unbesetzter Volumenbänder bei Energien von $E_B = +2$ eV oder mehr über E_F ($\tau < 10$ fs) [ABP 95] erzeugt intrinsische Linienbreiten von > 45 meV (siehe auch Abschnitt 2.6.1). Zur Spektroskopie dieser Zustände reicht die Energieauflösung von IPE nicht mehr aus. Da die Lebensdauern der Zustände zur Fermienergie hin zunehmen, verringert sich die Linienbreite noch (siehe Abschnitt 2.6.1). Gleiches gilt für Oberflächenzustände, die oftmals nur geringe Wechselwirkung mit Volumenbändern zeigen, was ebenfalls zu deutlich schmalere Linienbreiten führen kann.

2.2.3 Winkelauflösende Photoemissionsspektroskopie

Mit Hilfe von winkelauflösender Photoemission läßt sich die Energie E und der Wellenvektor \mathbf{k} von gebundenen Elektronen messen. Die Dispersionen der Energiebänder $E(\mathbf{k})$ beschreiben entsprechend des Bloch-Theorems delokalisierte Elektronen in einem periodischen Medium, durch die grundlegende Eigenschaften von Festkörpern, wie z. B. elektrische und thermische Leitfähigkeit, Reflektivität der Oberfläche, Magnetismus, Gitterkonstante und Elastizität bestimmt werden. Es ist möglich, diese Eigenschaften aus $E(\mathbf{k})$ -Dispersionen zu berechnen [MJW 78, WSM 80, Him 83, Bra 94, Ste 94, Lüt 95, Hüf 96].

Für einkristalline Proben kann jedem Emissionswinkel ein Punkt oder eine Linie in der Brillouinzone zugeordnet werden. Mit Hilfe von winkelintegrierenden Elektronenspektrometern werden Elektronen über weite Bereiche der Zustände im Impulsraum (\mathbf{k} -Raum) eingesammelt. Dadurch erhält man hauptsächlich Informationen über die Dichte erlaubter Zustände (JDOS) in der Probe. Zur Vermessung der Zustandsenergie im Abhängigkeit vom Wellenvektor der Elektronen $E(\mathbf{k})$ („Dispersion“) bedarf es eines winkelauflösenden Detektors, um zusätzlich den Elektronenimpuls über den Emissionswinkel zu bestimmen. Der Wellenvektor steht senkrecht auf der Wellenfront eines sich in Kristall fortpflanzenden Elektrons, sein Betrag ist $k = 2\pi/\lambda$.

Die Parameter eines solchen winkelauflösenden Photoelektronenexperiments (ARPES, ARUPS) zeigt Abbildung 2.2. Der Einfallswinkel α des einfallenden Lichts mit der Energie $h\nu$ und einer Polarisierung, die durch die Schwingungsebene des elektrischen Feldes \vec{E} bestimmt wird, legen die Anregung fest. Das unter dem Azimut- ϕ und dem Polariswinkel θ detektierte Elektron wird mit der bestimmten kinetischen Energie E_{kin} nachgewiesen, aus der man über die Elektronenmasse m_e die Größe des Elektronenwellenvektors \mathbf{k}^{ex} erhält

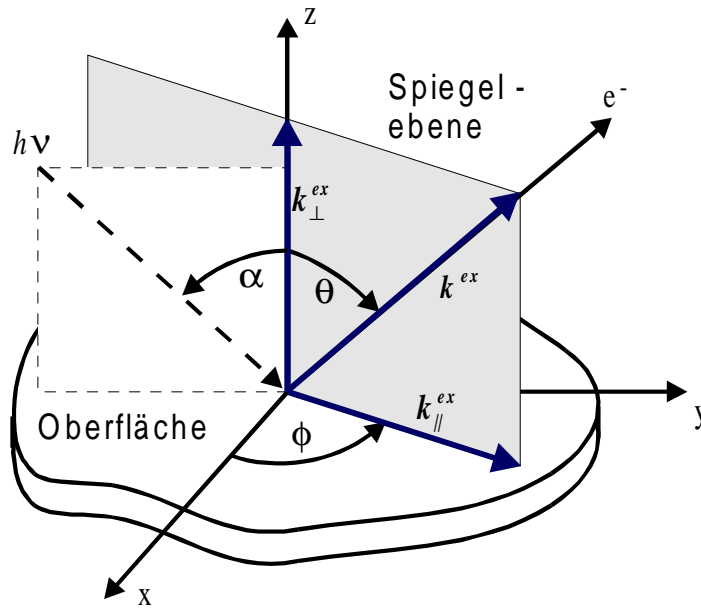


Abbildung 2.2: Definition der beim Photoemissionsprozeß vorkommenden Winkel und Wellenvektoren bei Emission in einer Spiegelebene (grau schraffiert) der Oberfläche: $h\nu$ = Photonenergie, α = Lichteinfallswinkel, ϕ = Azimutwinkel, θ = Polarwinkel, \mathbf{k}_{\perp}^{ex} und $\mathbf{k}_{\parallel}^{ex}$ sind die Komponenten des Elektronenwellenvektors \mathbf{k}^{ex} außerhalb des Kristalls.

$$|\mathbf{k}^{ex}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}}. \quad (2.3)$$

Die Intensitäts- und Winkelabhängigkeit der Photoelektronenemission wird stark durch die Symmetrie des Gitters und der beteiligten Elektronenwellenfunktionen, sowie von Gitterunordnungs- und Temperatureffekten beeinflusst.

Zur Untersuchung der Bandstruktur eines Einkristalls mit winkelaufgelöster PE- und IPE-Spektroskopie genügt es, die kinetischen Bedingungen der Energie- und Impulserhaltung zu betrachten

$$\begin{aligned} E_f &= E_i - h\nu \\ \mathbf{k}_f &= \mathbf{k}_i + \mathbf{q} + \mathbf{G}_{hkl} \end{aligned} \quad (2.4)$$

mit dem Elektronenimpuls \mathbf{k} , dem Photonimpuls \mathbf{q} und einem reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{hkl} .

Für UPS ist der Photonimpuls \mathbf{q} klein gegen den Elektronenimpuls \mathbf{k} und die Ausdehnung der Brillouinzone. Für 20 eV-Photonen beträgt $|\mathbf{q}| \approx 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ und damit unter 1 % unter der üblichen Dimension von Volumenbandstrukturen [Mat 98]. Daher kann er in der Bilanz vernachlässigt werden.

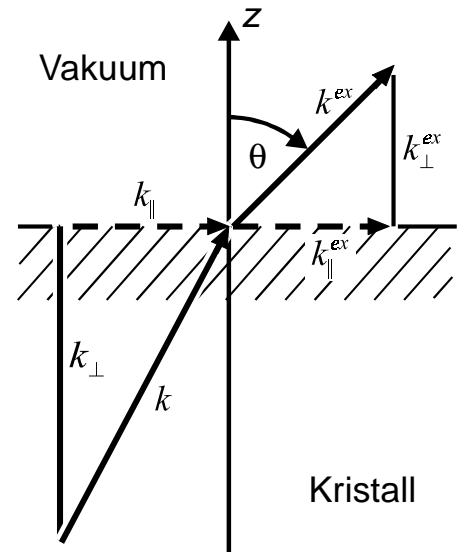


Abbildung 2.3: Impulserhaltung bei der Transmission durch die Oberfläche

Das bedeutet zum einen, daß im Experiment Photoneinfall- und Detektionsrichtung frei wählbar ist. Da G_{hkl} die Periodizität des Kristallgitters ausdrückt, ist er im reduzierten Zonenschema nicht mehr enthalten. Deswegen können die Elektronenübergänge im reduzierten Zonenschema als senkrechte, d. h. direkte Übergänge angenommen werden. Es gilt dann

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i . \quad (2.5)$$

Jedem Emissionswinkelpaar (θ, φ) entspricht ein Punkt auf der Brillouinzone des reziproken Kristallgitters. So läßt sich die Energiedispersion $E(\mathbf{k})$ durch winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie (ARPES) bestimmen. Die emittierten Elektronen werden beim Austritt aus der Oberfläche durch das Oberflächenpotential V_0 gebrochen, d. h. die senkrechte Komponente des Elektronenimpuls ist im Vakuum geringer als im Kristall

$$k_{\perp} > k_{\perp}^{ex} . \quad (2.6)$$

Die Parallelkomponente bleibt bis auf einen reziproken Gittervektor der Oberfläche \mathbf{G}_{\parallel} erhalten

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^{ex} + \mathbf{G}_{\parallel} . \quad (2.7)$$

Der Fall $\mathbf{G}_{\parallel} \neq 0$ stellt Beugung an der Oberfläche dar und ist aus energetischen Gründen begrenzt. Folglich ist

$$|\mathbf{k}_{\parallel}^{ex} + \mathbf{G}_{\parallel}| \leq |\mathbf{k}_{\parallel}| . \quad (2.8)$$

Betrachtet man den Fall $\mathbf{G}_{\parallel} = 0$, so gilt im Modell des „freien Elektronengases“ für das externe Elektron im Vakuum die Energieerhaltung:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^{ex2}}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_{\parallel}^{ex2} + k_{\perp}^{ex2}) = E_f - E_{vak} . \quad (2.9)$$

Daraus läßt sich die parallele Komponente aus den gemessenen Parametern E_{kin} und θ bestimmen

$$\mathbf{k}_{\parallel}^{ex} = \sin \theta \cdot \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot E_{kin}} . \quad (2.10)$$

Aus der Impulserhaltung (2.7) folgt $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^{ex}$. Daher kann im Fall $\mathbf{G}_{\parallel} = 0$ direkt auf die interne Komponente geschlossen werden. Für die senkrechte Komponente gilt analog zu (2.10)

$$k_{\perp}^{ex} = \cos \theta \cdot \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot E_{kin}} . \quad (2.11)$$

Da die senkrechte Impulskomponente beim Durchqueren der Oberfläche nicht erhalten bleibt (siehe Abbildung 2.2), können aus dieser Gleichung nicht ohne weiteres Schlüsse auf den internen Wert der senkrechten Komponente k_{\perp} gezogen werden. Daher ist die direkte Bestimmung der kompletten dreidimensionalen $E(\mathbf{k})$ -Information aus Photoemissionsspektren nicht möglich ist.

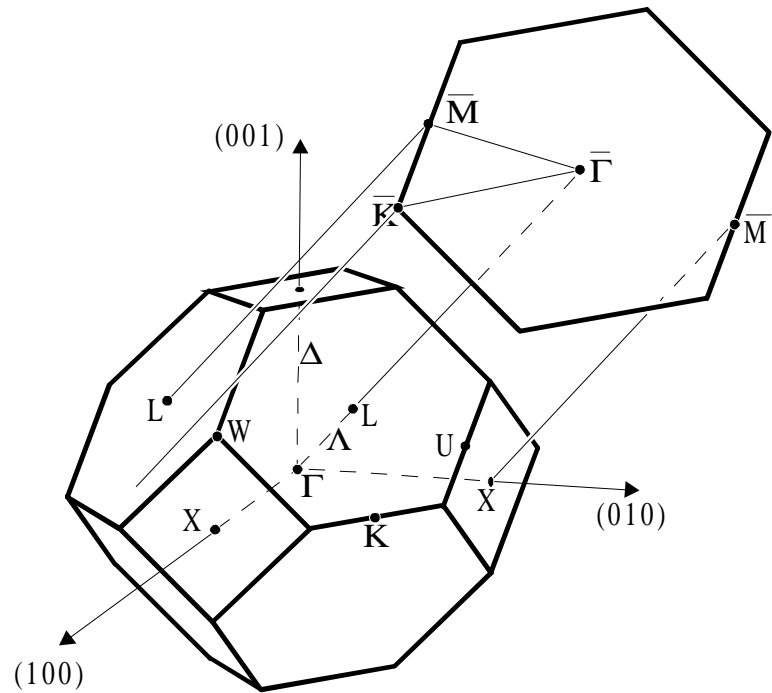


Abbildung 2.4: Erste Brillouinzone eines flächenzentrierten Würfelkristalls (fcc) und dessen Projektion auf die (111)-Richtung. Eine bestimmte Emissionsrichtung im Normalraum wird im Impulsraum (k -Raum) durch eine Linie und in der projizierten Oberflächen-Brillouinzone durch einen Punkt dargestellt.

Durch die simultane Messung von Energie und Impuls elektronischer Strukturen im Festkörper erhält man mit ARPES also nur eine projizierte 2-dimensionale Bandstruktur. Im Beispiel einer (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls werden alle Zustände entlang der Λ -Linie zwischen dem Γ - und dem L-Punkt der 3-dimensionalen Brillouinzone auf dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt abgebildet (siehe Abbildung 2.4).

Diese Art der Beschreibung ist für 2-dimensionale Bandstrukturen völlig ausreichend, also für adsorbierte Moleküle, Bänder von Oberflächenzuständen, die an der Oberfläche lokalisiert sind oder quasi-zweidimensionale Kristalle, wie z. B. bei den laminaren Strukturen von Graphit und TaSe₂.

2.2.4 Volumenbandstrukturen

Zur Bestimmung der vollständigen 3-dimensionalen Bandstrukturen sind zusätzliche Messungen nötig. Wird in Normalemission gemessen, verschwinden die parallelen Komponenten des Wellenvektors k_{\parallel} und k_{\parallel}^{ex} . Eine Variation der Photonenergie bedeutet unter diesen Umständen Variation von k_{\perp} . Damit ergeben sich für unterschiedliche Photonenergien unterschiedliche Übergangsmöglichkeiten zwischen Zuständen anderen Impulses k_{\perp} (siehe Abbildung 2.5, rechts).

Extremalpunkte der k_{\perp} -Bandstruktur können leicht bestimmt werden, indem bei Variation der Photonenergie unter Normalemission auf Maxima und sich abrupt

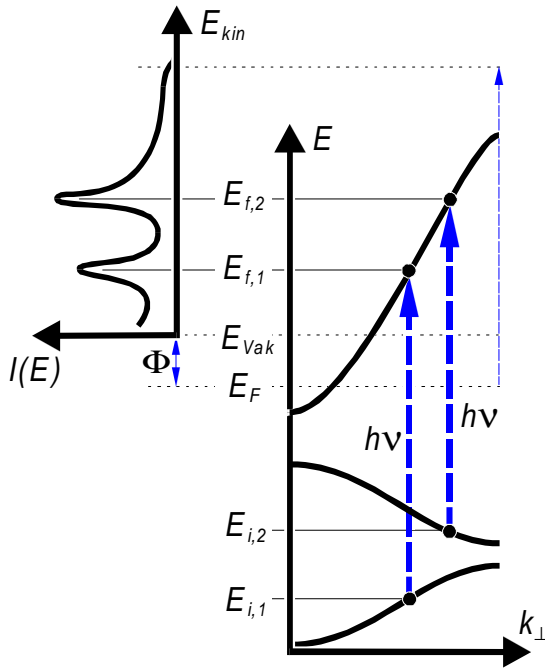


Abbildung 2.5:
Schematischer $E(k_{\perp})$ -Photoemissionsprozeß. Vernachlässigung des Photonimpulses führt zu vertikalen Übergängen. Eingezeichnet sind die Bindungsenergien von Anfangs- und Endzustand E_i und E_f , die Fermienergie E_F und die Austrittsarbeit Φ . Zwei mögliche Interband-Übergänge im Energiediagramm rechts führen zu zwei resonant verstärkten Signalen im Photoemissionsspektrum links [Bar 92].

variierende Signale geachtet wird. Signalmaxima entsprechen möglichen Elektronenübergängen (siehe Abbildung 2.5, oben links). Ihr Verschwinden bei bestimmter Anregungsenergie bedeutet das Über- oder Unterschreiten des maximalen bzw. minimalen Abstands der zwei beteiligten Bänder. Annahmen über den Endzustand sind dabei nicht erforderlich.

Eine Möglichkeit zur kompletten Bestimmung der k_{\perp} -Bandstruktur setzt eine bekannte Form der Energiebänder im Bereich der Endzustände E_f voraus. Diese erhält man durch Bandstrukturrechnungen oder die einfache Annahme, das emittierte Elektron sei nahezu frei. Diese Annahme ist gültig bei hinreichend großer Anregungsenergie, etwa bei $h\nu \approx 40$ eV [Bar 92, Lüt 95]. Dann ist das Band des Endzustandes näherungsweise parabelförmig (Abbildung 2.6)

$$E_f(k_{\perp}) = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m^* . \quad (2.12)$$

Da die parallelen Komponenten des Wellenvektors \mathbf{k}_{\parallel} und $\mathbf{k}_{\parallel}^{ex}$ unter Normalemission verschwinden, beträgt die kinetische Energie des Elektrons im Vakuum

$$E_{kin} = \frac{(\hbar k_{\perp})^2}{2m^*} - V_0 = \frac{(\hbar k_{\perp}^{ex})^2}{2m^*} . \quad (2.13)$$

Die senkrechten Komponenten k_{\perp} und k_{\perp}^{ex} hängen also wegen der Energieerhaltung über das Kristallpotential V_0 zusammen. Wird das Kristallpotential in erster Näherung als strukturloser Topf („muffin-tin“- oder „Kasten“-Potential) beschrieben, so kann dann mit Hilfe der gemessenen Größen E_{kin} und k_{\perp}^{ex} $E_i(k_{\perp})$ berechnet werden. Aus der Sicht der Bandstrukturrechnung betrachtet, wird zunächst $E_f(k_{\perp})$ errechnet und dann das Rechenmodell durch Vergleich der gerechneten $E_f(k_{\perp})$ Bandstruktur mit den experimentellen Daten schrittweise verbessert.

Ist das Zielband nicht bekannt, so bedarf es einer anderen Methode. Bei der Triangulation werden Photoelektronen von verschiedenen kristallographischen Oberflächen desselben Materials in den gleichen Endzustand angeregt. Eine einzelne Messung legt mit k_{\parallel} die möglichen k -Werte des Anfangszustands bis auf eine Linie im k -Raum fest. Nun wird durch Messung desselben Endzustandes in eine andere kristallographische Richtung eine zweite „ k -Linie“ gezogen. Der Schnittpunkt definiert dann den gesuchten Impuls k . Ist aber der Winkel zwischen den Flächen zu groß, können deutliche Intensitätsunterschiede zwischen den Spektren die Identifikation des gleichen Endzustandes erschweren. Ist der Winkel zu klein, so erhält man durch die Triangulation nur eine ungenaue k -Bestimmung.

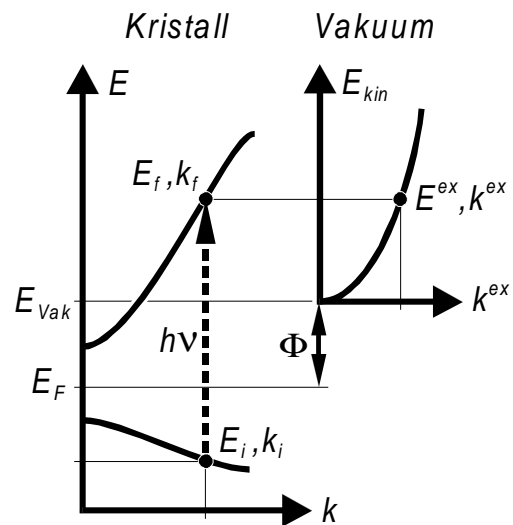


Abbildung 2.6: Direkte Anregung zwischen Zustand $|E_i, k_i\rangle$ und $|E_f, k_f\rangle$ im Kristall mit $k_f = k_i$ führt zu Emission eines Photoelektrons mit kinetischer Energie E^{ex} und Impuls k^{ex} im Vakuum [Him 80].

Die aufgrund der Lebensdauer der angeregten Zustände beobachtete „intrinsische“ Linienbreite (Abschnitt 2.6.1) kann bei Materialien mit sehr kleiner mittleren freien Weglänge λ der Elektronen im Kristall (Abschnitt 2.3.1.2) so groß werden, daß sie die Dispersion der Anfangszustände verdeckt. Weiterhin können Übergänge aus Bereichen der Bandstruktur mit hoher Anfangszustandsdichte (wie z. B. von Bandkanten) für viele Photonenergien zur Photoemissionsintensität beitragen.

Obwohl die Bestimmung von 2-dimensionalen Bandstrukturen recht einfach ist, soweit es k_{\parallel} betrifft, besteht das Problem, zwischen Volumen und Oberflächenemission zu unterscheiden. Zur Unterscheidung können folgende Kriterien herangezogen werden: Da k_{\perp} für 2-dimensionale Bänder nicht definiert ist, muß Gleichung (2.10) für alle möglichen Photonenergien gelten. Daher verändert sich eine gemessene Dispersion $E_i(k_{\parallel})$ einer Oberflächenemission bei Benutzung verschiedener Photonenergien nicht. Bei Messungen unter Normalemission verschwinden die parallelen Komponenten des Wellenvektors. Für die Emission eines Oberflächenzustandes trägt dann unabhängig von der Photonenergie nur der Γ -Punkt ($k_{\parallel} = 0$) bei. Bei variierender Photonenergie erscheint daher die Emissionen der Oberflächenzustände bei derselben Bindungsenergie, während bei Emissionen aus Volumenbändern jeweils ein anderer Punkt der Brillouinzone (in (111)-Richtung zwischen Γ - und L-Punkt) auf diese Energie abgebildet wird. Ein reiner Oberflächenzustand muß in einer Bandlücke liegen, d. h. die Emission aus seinem $E(k_{\parallel})$ -Band darf nicht mit der projizierten Volumenbandstruktur degenerieren.

2.2.5 Bestimmung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit Φ wird als Unterschied zwischen dem chemischen Potential (in Metallen gleich der Fermienergie) und dem Potential außerhalb des Festkörpers definiert (siehe Gleichung (2.1)). Dabei wird das Vakuumpotential im Grenzwert zu unendlichem Abstand zur Oberfläche definiert. Φ ist ein Maß für die Potentialbarriere an der Oberfläche und spielt bei allen Prozessen eine Rolle, bei denen ein Elektron die Oberfläche passiert, so z. B. bei Photo-, thermischer und Feldemission, oder auch beim Ladungsausgleich zwischen unterschiedlichen Metallen (Kontaktpotential).

Eine typische Energieverteilungskurve, wie sie in einem Photoemissionsexperiment gemessen wird, ist auf der Energieskala an beiden Seiten begrenzt (siehe Abbildung 2.7 rechts). Definitionsgemäß sind bei $T = 0\text{ K}$ die elektronischen Zustände oberhalb des Fermi-niveaus unbesetzt. Vorausgesetzt, daß in der beobachteten Emissionsrichtung bei dieser Energie keine Bandlücke existiert, bildet E_F daher eine obere Grenze des Spektrums. Bei endlichen Temperaturen $T > 0$ wird die Zustandsdichte um E_F durch die Fermiverteilung $f(E)$ beschrieben

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E_F / k_B T)}, \quad (2.14)$$

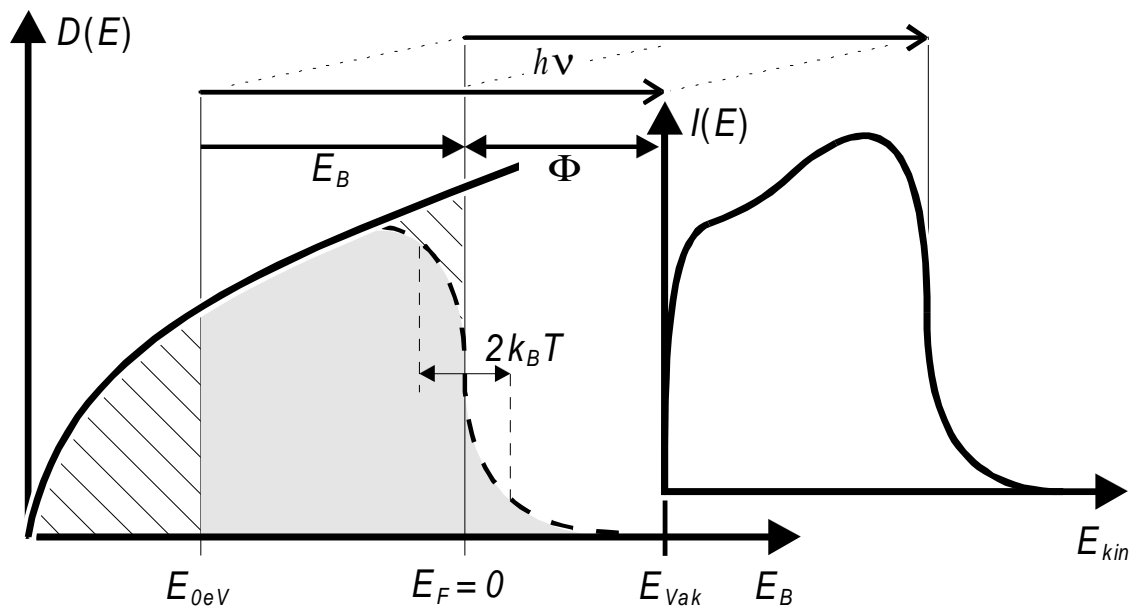


Abbildung 2.7: Zustandsdichte von Elektronen im Modell des „freien Elektronengases“. Die durchgezogene Linie im linken Bild zeigt die wurzelförmige Zustandsdichte für Elektronen. Die schraffierte Fläche stellt die besetzten Zustände bei Temperatur $T = 0$ dar. Die gestrichelte Linie zeigt die Form der Fermikante für $T > 0$, die durch die Fermifunktion beschrieben wird. Durch Anregung mit der Photonenergie $h\nu$ können die (hellgrau gezeichneten) besetzten Zustände oberhalb $E_{0\text{eV}}$ emittiert und mit der Energie E_{kin} nachgewiesen werden (rechte Seite, durchgezogene Linie). Für sie gilt $E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi + E_B > 0$.

mit der Bindungsenergie $E_B = E - E_F$. Im Bereich $k_B T$ um E_F ist auch für $h\nu < \Phi$ eine Emission möglich. Diese Kante verläuft deshalb nicht scharf (gestrichelte Linie in Abbildung 2.7 links).

Die niederenergetische Seite des Spektrums ist dadurch begrenzt, daß mit gegebener Photonenergie Elektronen aus tieferliegenden Zuständen nicht über E_{vak} hinaus angeregt werden können. Elektronen von dieser Grenze haben dann vor der Oberfläche eine kinetische Energie von 0 eV und es gilt

$$h\nu + \Phi + E_{0eV} = 0 \quad (2.15)$$

wobei die Energie E_{0eV} dieser „0eV-Kante“ – wie für Bindungsenergien üblich – relativ zur Fermienergie E_F angegeben wird und daher negativ ist.

Auch diese Kante erscheint in der gemessenen Energieverteilungskurve nicht scharf, was die Bestimmung der Austrittsarbeit nach Gleichung (2.15) erschwert. Bei einkristallinen Oberflächen bleibt nach Gleichung (2.7) beim Austritt aus der Oberfläche die parallele Komponente des Wellenvektors k_{\parallel} erhalten (für nachgewiesene Elektronen bei $h\nu \approx \Phi$ ist $G_{\parallel} = 0$). Da die Erhaltung der Gesamtenergie (2.9) gilt, werden bei gegebenem Detektionsraumwinkel $\Delta\Omega$ langsame Elektronen in einem größeren k_{\parallel} -Intervall nachgewiesen, als schnelle. Das führt zu einem langsamen Abfall der 0eV-Kante.

2.3 Photoemissionsmodelle

Photoemissionsmodelle sind immer Theorien über winkelabhängige Photoemission, da die Photoemission entscheidend vom Elektronenimpuls abhängt. Eine umfassende theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses erfordert eine quantenmechanische Darstellung des vollständigen kohärenten Prozesses, in dem ein Elektron aus einem besetzten Zustand im Festkörper genommen und zum Detektor transportiert wird. Solche Modelle beschreiben den Photoeffekt in einem Schritt [Hüf 96, Lüt 95, CHü 84]. Rechnungen für Ni(111) auf Basis des „1-Schritt-Modells“ wurden u. a. von [LNi 81, BTD 85, JFH 84] und Braun [KPJ 97] durchgeführt.

Für den Grenzfall der Anregung von reinen Oberflächenzuständen in Volumenzustände sollte das Ein-Schritt-Modell in das sogenannte Drei-Schritt-Modell übergehen, das durch vereinfachende Annahmen eine ungenauere, aber einleuchtendere Beschreibung der Photoemission liefert [Hüf 96, Lüt 95, WSM 80, FEa 74, BSp 64].

2.3.1 Das Drei-Schritt-Modell

Im Drei-Schritt-Modell wird die Photoemission in drei verschiedene, idealerweise unabhängig voneinander ablaufende Prozesse unterteilt. Der erste Schritt ist die optische Anregung eines Elektrons von einem Ursprungszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ innerhalb des Kristalls. Danach wird die Bewegung des angeregten Elektrons zur

Oberfläche beschrieben. Der dritte Schritt ist schließlich die Emission des Elektrons aus dem Festkörper ins Vakuum durch Passieren der Oberfläche.

Eine Energieverteilung von außerhalb des Kristalls gemessenen photoangeregten Elektronen $I_{ex}(E, h\nu)$ ist immer eine Verteilung von primär angeregten Elektronen und einem Hintergrund von Sekundärelektronen. Der Hintergrund entsteht durch Primärelektronen, die in einem oder mehreren Stößen Energieverluste erlitten. Die (primäre) Verteilung ungestreuter Elektronen wird im 3-Schritt-Modell durch das Produkt dreier voneinander unabhängiger Funktionen ausgedrückt

$$I_{ext}(E, h\nu, \mathbf{k}) = I_{int}(E, h\nu, \mathbf{k}) \cdot D(E) \cdot T(E, \mathbf{k}), \quad (2.16)$$

mit der Anzahl der intern photoangeregten Elektronen $I_{int}(E, h\nu, \mathbf{k})$, einer „Diffusionsfunktion“ $D(E)$ für die Bewegung zur Oberfläche und einer Transmissionsfunktion $T(E, \mathbf{k})$ für die Emission.

2.3.1.1 Photoanregung von Elektronen im Festkörper

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons zwischen zwei Blochzuständen $|i, \mathbf{k}_i\rangle$ und $|f, \mathbf{k}_f\rangle$ nach optischer Anregung wird durch „Fermis goldene Regel“ beschrieben:

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \frac{1}{h} \left| \langle f, \mathbf{k}_f | \hat{H} | i, \mathbf{k}_i \rangle \right|^2 \delta(E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) - h\nu) \\ &= \frac{1}{h} \left| M_{fi}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \end{aligned} \quad (2.17)$$

mit den Energien $E_i(\mathbf{k}_i)$, $E_f(\mathbf{k}_f)$ des Ausgangs- und Zielzustandes. M_{fi} ist das Übergangsmatrixelement des Störoperators \hat{H} , der in der Dipolnäherung durch den Impulsoperator $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ und das Vektorpotential \mathbf{A} der einfallenden elektromagnetischen Welle gegeben ist:

$$\hat{H} = \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}), \quad (2.18)$$

\mathbf{A} ist im Grenzwert großer Wellenlängen (bei UPS: $\lambda > 100 \text{ \AA}$) nahezu konstant und kommutiert daher mit \mathbf{p} , so daß man \hat{H} vereinfacht schreiben kann als

$$\hat{H} \approx -\frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (2.19)$$

Die δ -Funktion in Gleichung (2.17) beschreibt die Energieerhaltung des Systems bei Anregung eines Elektrons aus einem Zustand der elektronischen Bandstruktur in einen anderen.

Die Elektronenstromdichte innerhalb des Kristalls mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_f und der Energie E_f beträgt

$$I_{int}(E_f, h\nu) \propto \sum_{f,i,G} \left| M_{fi} \right|^2 f(E_i) \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \cdot \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}). \quad (2.20)$$

Dabei stellt die Fermifunktion $f(E_i)$ sicher, daß der Anfangszustand auch wirklich besetzt ist. Die $\delta(E_f - E_i - h\nu)$ - und $\delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G})$ -Funktionen sind die Energie- bzw. Impulserhaltung nach Gleichung (2.4). Eine Summierung über i oder f wäre ausreichend, da Anfangs- und Endzustand über Impuls- und Energieerhaltung aneinander gekoppelt sind. Es erreichen dabei nur dann Elektronen die Oberfläche, wenn eine Komponente $k_\perp > 0$ existiert. Detektierbar sind dann solche, deren Energie $E_f > E_{vak}$ ist.

2.3.1.2 Diffusion zur Oberfläche

In Metallen ist Elektron-Elektron Streuung sehr effektiv und begrenzt die freie Weglänge im Kristall. Angeregte Elektronen können sich daher ungestreut nur einige Gitterkonstanten weit bewegen.

Elastische Prozesse führen zu teilweiseem Energieverlust der angeregten Elektronen durch Elektron-Plasmon oder Elektron-Phonon Streuung. Die Wahrscheinlichkeit $D(E, h\nu)$, die Oberfläche ohne elastische Streuung zu erreichen, wird phänomenologisch durch die mittlere freie Weglänge $\lambda(E)$ der Elektronen und den Abschwächungskoeffizienten für die anregende elektromagnetische Strahlung $\alpha(h\nu)$ beschrieben

$$D(E, h\nu) = \frac{\alpha(h\nu)\lambda(E)}{1 + \alpha(h\nu)\lambda(E)}. \quad (2.21)$$

Dabei wird eine isotrope freie Weglänge für alle Kristallrichtungen angenommen. Für UPS sind Photonenergien zwischen $h\nu = 1$ und 50 eV üblich. Hier beträgt die Eindringtiefe $\alpha^{-1}(h\nu)$ je nach Material zwischen 100 und 200 Å.

Sei I_∞ der aus einem unendlich dicken Kristall emittierte Photoelektronenstrom. Dann beträgt der Anteil von Photoelektronen I_d , die aus einer Oberflächenschicht der Dicke d die Oberfläche ungestreut erreichen

$$I_d = I_\infty \cdot (1 - \exp(-d/\lambda)). \quad (2.22)$$

Das heißt 95 % aller emittierten Photoelektronen stammen aus einer Oberflächenschicht der Dicke $3 \cdot \lambda$. Abbildung 2.8 zeigt die Variation der mittleren freien Weglänge λ mit der kinetischen Energie der angeregten Elektronen. Sie ist für 20 bis 30 eV-Elektronen am geringsten (etwa 1,2 Monolagen). Bei Elektronen der Energie von 10 eV beträgt die mittlere freie Weglänge etwa acht Monolagen. In diesem Fall stammen 95 % aller ungestreut emittierten Elektronen aus einer Oberflächenschicht von 24 Monolagen. Mit sinkender Anregungsenergie und damit Elektronenenergie tragen zunehmend mehr Atomlagen zur Photoemission bei.

Bei Anregungsenergien unterhalb der Plasmonfrequenz wird λ durch Einteilchenanregungen wie der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren bestimmt. In Halbleitern oder Isolatoren muß ein anregendes Elektron jedoch die zwei- bis vierfache Energie der Bandlücke E_G aufbringen, um mit nennenswertem Wirkungsquerschnitt Elektron-Loch-Paare zu erzeugen [Sch 76, HSt 75]. In diesen Fällen überwiegt die Streuung an Phonon, so zum Beispiel bei NaCl [HSt 75].

Wird λ so klein, daß $2\pi/\lambda$ nicht mehr gegenüber dem Wellenvektor des erzeugten Photoelektrons im Kristall zu vernachlässigen ist, so tritt eine zunehmende Lebensdauer- verbreiterung der Emissionssignale auf (siehe Abschnitt 2.6.1). Dies ist besonders bei Emissionen aus energetisch schmalen Zuständen, wie z. B. Oberflächenzuständen zu beobachten [Mat 98].

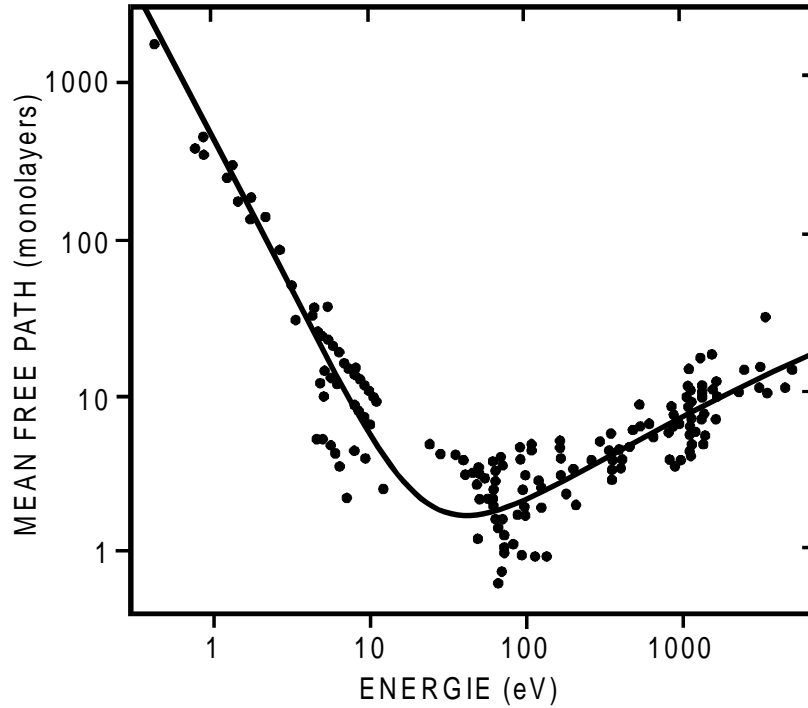


Abbildung 2.8: Mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Metall in Abhängigkeit von seiner kinetischen Energie [Lüt 95].

2.3.1.3 Durchqueren der Oberfläche

Zur Beschreibung dieses Schrittes gibt es zwei Wege, die zum gleichen Ergebnis führen. Die Transmission kann als Streuung eines Elektrons durch das Oberflächenpotential mit Translationssymmetrie parallel, aber nicht senkrecht zur Oberfläche betrachtet werden. Der andere Weg ist die Anpassung der Elektronen-Blochfunktion im Kristall an die Wellenfunktion eines freien Elektrons im Vakuum (LEED-Formalismus). Diese Vorgehensweise wird im Rahmen des Ein-Schritt-Modells der Photoemission besprochen, so daß im folgenden auf die erste Möglichkeit eingegangen wird.

Die Impulserhaltung beim Durchqueren der Oberfläche ist in Gleichung (2.7) und Abbildung 2.2 beschrieben. In Übereinstimmung dazu wird dieser Vorgang durch das Produkt einer Transmissionsfunktion $T(E, k)$ und einer impulserhaltenden δ -Funktion beschrieben

$$T(E, k) \cdot \delta(k_{\parallel}^{ex} - k_{\parallel} - G'_{\parallel}) . \quad (2.23)$$

Die in diesem (dritten) Schritt benutzten \mathbf{k} -Vektoren für die Transmission durch die Oberfläche beziehen sich auf die Elektronenimpulse des angeregten Zustandes ($\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{f,\parallel}$). In einfachster Näherung wird eine isotrope Elektronenverteilung über den \mathbf{k} -Raum angenommen. Dann läßt sich $T(E, \mathbf{k}_{\parallel})$ im „freien-Elektronen-Modell“ durch eine Konstante $R \leq 1$ darstellen

$$T(E, \mathbf{k}_{\parallel}) = \begin{cases} 0 & \text{für } k_{\perp}^{ex} < 0 \\ R & \text{für } k_{\perp}^{ex} > 0 \end{cases}, \quad (2.24)$$

$$\text{wobei } |k_{\perp}^{ex}| = \sqrt{\mathbf{k}^{ex^2} - \mathbf{k}_{\parallel}^{ex^2}},$$

$$\text{mit } \mathbf{k}^{ex^2} = \frac{2m_e}{\hbar^2} (E_f - E_{vak}) \text{ und } \mathbf{k}_{\parallel}^{ex} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}'_{\parallel}.$$

Anders ausgedrückt können nur Elektronen den Kristall verlassen, deren senkrechte Impulskomponente k_{\perp} groß genug ist, die Austrittsarbeit $\Phi = E_{vak} - E_F$ zu überwinden

$$(k_{\perp})_{min} = \sqrt{2m_e / \hbar^2 \Phi}. \quad (2.25)$$

Sie bilden folglich im Kristall einen Kegel mit dem Öffnungswinkel θ_{max}

$$\cos \theta_{max} = \frac{|k_{\perp, min}|}{|\mathbf{k}_{int}|} = \sqrt{\frac{\Phi}{E_f - E_{vak}}}. \quad (2.26)$$

Abbildung 2.9 stellt die Transmissionsbedingung der Gleichungen (2.25) und (2.26) dar und veranschaulicht die \mathbf{k}_{\parallel} -Impulserhaltung über den Zusammenhang des internen und externen Emissionsöffnungswinkel.

Faßt man nun alle drei Schritte dieses Modells aus den Gleichungen (2.17), (2.20), (2.21), (2.23) und (2.24) zusammen, so kommt man zu folgender Beschreibung des externen Emissionsstroms der Energie E_{kin} in Richtung von $\mathbf{k}_{\parallel}^{ex}$

$$\begin{aligned} I_{ext}(E_{kin}, h\nu, \mathbf{k}_{\parallel}^{ex}) &= I_{int}(E, h\nu, \mathbf{k}) \cdot D(E, \mathbf{k}) \cdot T(E, \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \delta(\mathbf{k}_{\parallel}^{ex} - \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{G}'_{\parallel}) \\ &\propto \sum_{f,i,G,G'_{\parallel}} |M_{fi}|^2 f(E_i) \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \cdot \delta(E_{kin} - E_f + \Phi) \cdot \\ &\quad \cdot \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}) \cdot D(E, \mathbf{k}) \cdot T(E, \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \delta(\mathbf{k}_{\parallel}^{ex} - \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{G}'_{\parallel}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$T(E, \mathbf{k}_{\parallel})$ ist für alle detektierten Elektronen konstant ($= R$) und kann vor die Summe gezogen werden. Wird Gleichung (2.27) über alle meßbaren $\mathbf{k}_{\parallel}^{ex}$ integriert, was der Benutzung eines winkelintegrierenden Detektors entspricht, entfallen die $\delta(\mathbf{k}_{\parallel}^{ex} - \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{G}'_{\parallel})$ - und $\delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G})$ -Funktion. Nimmt man weiter an, daß die Matrixelemente M_{fi} über den \mathbf{k} -Raum nur gering variieren ($M_{fi} \approx \text{konst}$), so erhält man für den gemessenen Elektronenstrom

$$\tilde{I}^{ex}(E_{kin}, h\nu) \propto \sum_{f,i} |M_{fi}|^2 \int_{\text{Halbraum}} d\mathbf{k} f(E_i) \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(E_{kin} - E_f + \Phi). \quad (2.28)$$

Diese Gleichung enthält alle möglichen Wege, auf denen ein Elektron unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung von einem besetzten Band $E_i(\mathbf{k})$ in ein Band $E_f(\mathbf{k})$ angeregt werden kann. Die $\delta(E_f - E_i - h\nu)$ -Funktion selektiert die Übergänge in den Zustand $|f\rangle$, die $\delta(E_{kin} - E_f + \Phi)$ -Funktion alle mit der Energie E_{kin} detektierten Elektronen.

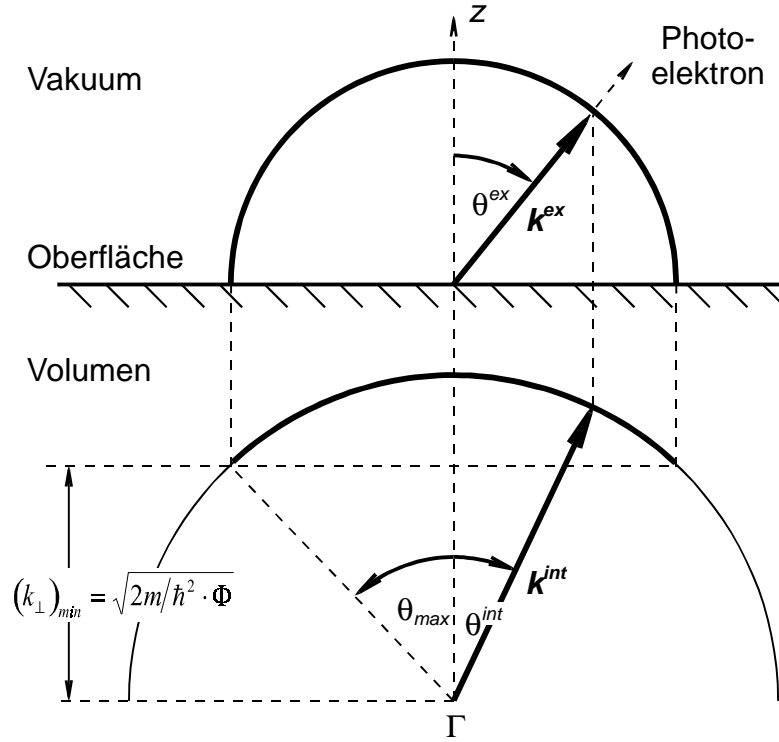


Abbildung 2.9: Transmissionsbedingung für Elektronen im angeregten Zustand E_f , \mathbf{k}_f . Alle Elektronen innerhalb des Öffnungskegels $\theta^{int} \leq \theta_{max}$ können das Oberflächenpotential überwinden und werden unter dem Winkel $0 \leq \theta^{ex} < \pm\pi/2$ ins Vakuum emittiert (nach [CHü 84]).

2.3.2 Verbesserungen des Drei-Schritt-Modells

Obwohl das Drei-Schritt-Modell eine recht anschauliche Beschreibung des Photoemissionsprozesses anbietet, leidet seine Exaktheit unter zwei konzeptionell bedingten Fehlern. Die Kristallschicht, aus der Elektronen im Mittel ohne Energieverlust photoemittiert werden, beträgt nur einige Atomlagen. Trotzdem bleiben bis auf die Transmissionsfunktion $T(E, \mathbf{k})$ alle sonstigen Oberflächeneffekte unberücksichtigt. Weiterhin ist der Gebrauch von stationären Eigenfunktionen von Einzelelektronen bei der Berechnung eines Übergangsmatrixelementes, das unter Umständen hochangeregte Endzustände beinhaltet, ungenau.

Eine vollständige Beschreibung des Photoeffekts als Antwort eines Multielektronensystems auf ein elektromagnetisches Feld kann alle Effekte berücksichtigen. Eine andere

Vorgehensweise nimmt das Drei-Schritt-Modell als erste Grundlage und erweitert oder ändert es, wo es fehlschlägt. Dies tritt speziell in winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen von Einkristalloberflächen auf. Im folgenden seien einige Verbesserungen beschrieben.

Die endliche freie Weglänge λ der Elektronen im Festkörper ist eine Folge von Streuprozessen mit Elektronen, bei denen die Energieänderungen in der Größenordnung einiger eV liegen, oder auch mit Phononen, die allerdings nur ein Hundertstel der Energieüberträge bewirken. Die Streurate ist an der Grenze zur Elektron-Loch-Paar-anregung stark energieabhängig [Kan 64, BSp 64]. Ihre Umkehrung kann als die Lebensdauer $\tau(E)$ angeregter Elektronen mit der Energie E aufgefaßt werden und beschreibt damit ihre mittlere freie Weglänge λ

$$\lambda(E, \mathbf{k}) = v_g \cdot \tau(E) = |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| \cdot \tau(E), \quad (2.29)$$

mit der Elektronen Gruppengeschwindigkeit $v_g = |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|$.

λ ist also nicht wie im Drei-Schritt-Modell angenommen nur von der Energie, sondern noch von der Bewegungsrichtung \mathbf{k} des photoangeregten Zustands abhängig. Damit ist auch die Diffusionsfunktion anisotrop. Damit muß $D(E, \mathbf{k})$ in (2.27) mit in das Integral in Gleichung (2.28) eingehen.

Betrachtet man die Anisotropie im Kristall, müssen die Endzustände im Kristall korrekterweise anstatt als einfache ebene Wellen durch Blochzustände $\psi_r(\mathbf{k})$ als Summe von ebenen Wellen beschrieben werden

$$\psi_r(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}_j} u_j(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}], \quad (2.30)$$

mit den n Gittervektoren $\mathbf{G}_{j=1..n}$. Nun muß die Transmission durch die Oberflächenbarriere jeder einzelnen Wellenkomponente unter Berücksichtigung der Parallelkomponentenerhaltung des Wellenvektors $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)_{\parallel}$ getrennt betrachtet werden, so daß $T(E, h\nu, \mathbf{k})$ nicht nur einen (Gleichung (2.26)), sondern n Austrittskegel (sogenannte „Mahan Kegel“ [Mah 70a, Mah 70b]) in verschiedene Richtungen definiert, die sich durch die Parallelkomponente $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)_{\parallel}$ und den Wichtungsfaktor $u_j(\mathbf{k})$ unterscheiden. Alle ebenen Wellen mit demselben $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)_{\parallel}$ verlassen den Kristall in dieselbe Richtung und müssen daher kohärent behandelt werden. Der konstante Faktor R in der Transmissionsgleichung (2.24) wird damit zu

$$R = \left| \sum_{\substack{(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j)_{\perp} > 0 \\ j=1..n}} u_j(\mathbf{k}) \right|^2. \quad (2.31)$$

Als Folge der Parametrisierung der Lebensdauern von Elektronenendzuständen im Kristall führt dieses sogenannte „anisotrope Drei-Schritt-Modell“ zu einer stark veränderten Winkelverteilung der Emissionsintensität und damit verbesserter Anpassung an winkelauflösende Spektren von Einkristalloberflächen [NII 75, GEF 75].

Die Impulserhaltung der optisch angeregten Elektronen ist eine direkte Folge der angenommenen Translationssymmetrie im Kristall. Senkrecht zur Oberfläche gilt diese aber nicht, vor allen Dingen nicht, wenn wie bei UPS Photoemission hauptsächlich von Elektronen innerhalb einer dünnen Schicht nahe der Oberfläche stattfindet. Das kann berücksichtigt werden, indem der angeregte Kristall-Endzustand in z-Richtung als gedämpft angenommen wird, also der senkrechten Wellenvektorkomponente des angeregten Zustands ein Imaginärteil hinzugefügt wird [Cle 78]

$$k_{f,\perp} = k_{f,\perp}^{(1)} + i \cdot k_{f,\perp}^{(2)}. \quad (2.32)$$

Damit geht die Impulserhaltung bei Photoanregung $\delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)$ in die Erhaltung der Parallelkomponente über $\delta(\mathbf{k}_{f,\parallel} - \mathbf{k}_{i,\parallel})$. Für die senkrechte Komponente tritt statt dessen folgende lorentzartige Auswahlregel ein

$$\Delta(k_{i,\perp}, k_{f,\perp}) = \frac{1}{\pi} \frac{k_{f,\perp}^{(2)}}{[k_{f,\perp}^{(2)}]^2 + [k_{f,\perp}^{(1)} - k_{i,\perp}^{(1)}]^2}. \quad (2.33)$$

Die Halbwertsbreite von (2.33) wird durch $k_{i,\perp}^{(2)}$ bestimmt, das als inverse freie Weglänge senkrecht zur Oberfläche definiert wird

$$k_{i,\perp}^{(2)} = [\lambda(E) \cos \theta^{\text{int}}]^{-1}. \quad (2.34)$$

Aus (2.29) und (2.34) folgt

$$k_{f,\perp}^{(2)} = \tau(E)^{-1} \frac{1}{\nabla_{k_\perp} E(\mathbf{k})}. \quad (2.35)$$

Gleichung (2.35) zeigt die Dispersionsabhängigkeit der Photoemission auf. Und zwar zeigen Endzustände in flachen Bändern stärkere Dämpfung als solche in Bändern mit starker Dispersion.

Im Vergleich der bekannten mittleren freien Weglänge für Elektronen mit der Bedingung (2.33), kann zwischen drei Bereichen unterschieden werden. Für kleine Elektronenenergien ($E < 20$ eV) ist die mittlere freie Weglänge groß gegen die Gitterkonstante. In diesem Bereich ist Gleichung (2.33) eine scharfe Funktion um den direkten Übergang $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$ herum, mit einer Halbwertsbreite $k_\perp^{(2)}$, die im Verhältnis zur Größenordnung der 1. Brillouinzone klein ist. Diese Situation kann also recht gut mit dem Drei-Schritt-Modell mit seiner strikten Impulserhaltung angenähert werden.

Die mittlere freie Weglänge hat ihr Minimum zwischen 40 und 100 eV. Hier repräsentiert $k_\perp^{(2)}$ bis zu 20 % der Brillouinzone. Die „erlaubten“ Impulsanteile senkrecht zur Oberfläche bilden eine recht breite Verteilung. In den Energieverteilungskurven tragen die Anfangszustände stärker zur Verteilung bei, da mögliche Endzustände „breiter“ verteilt sind. Wegen der geringen Ausdringtiefe treten oberflächenspezifische Effekte stärker hervor, wie z. B. Emissionen von Zuständen, die an den Oberflächen lokalisiert sind (siehe Abschnitt 2.4, „Oberflächenzustände“). Bei Energien > 100 eV steigt die mittlere freie Weglänge wieder, und die Unbestimmtheit in k_\perp sinkt proportional dazu.

2.3.3 Grenzen des Drei-Schritt-Modells

Die oben beschriebenen drei Schritte sollten prinzipiell unabhängig voneinander sein. Das ist bei genauerer Betrachtung nicht richtig. Beispielsweise muß die Wellenfunktion des Endzustandes ψ_f aus der Funktion des angeregten Zustandes und an Nachbaratomen gestreuten Wellen zusammengesetzt betrachtet werden. Das spielt eine Rolle bei der sogenannten SEXAFS-Methode.

Selbst innerhalb der „Einelektronen Näherung“ verletzt das Drei-Schritt-Modell das Unbestimmtheitsprinzip. Es sagt einerseits, daß die optische Elektronenanregung an einem bestimmten Ort stattfindet, ehe das Elektron zur Oberfläche transportiert und emittiert wird. Andererseits verlieren die unelastischen Elektronen ihre Energie in diesem Modell, nachdem sie angeregt wurden.

Dieses kann durch einen halbklassischen Ansatz umgangen werden, indem man die beteiligten Kristallzustände jeweils durch Wellenpakete beschreibt, deren Anregungswahrscheinlichkeit etwa gleich zu der von Volumenbandübergängen ist und die innerhalb des Bereichs der elektromagnetischen Eindringtiefe α^{-1} lokalisiert sind [CHü 84]. Damit wird dann der Ort jedes Kristallzustandes über den mittleren Abstand jedes Wellenpakets zur Oberfläche definiert. Fraglich wird dieser Ansatz allerdings dann, wenn man Streueffekte berücksichtigt, durch die mittlere freie Weglänge beschränkt wird. Daher wird im allgemeinen eine quantenmechanische Beschreibung des Photoemissionsprozesses nötig.

Oberflächeneffekte auf die Kristallzustände werden nicht berücksichtigt. Die Symmetriebrechung in z-Richtung an der Oberfläche bewirkt innerhalb der ersten beiden Atomlagen eine Veränderung der Kristallzustände. Zwar ist das Übergangsmatrixelement bei tieferliegenden Atomlagen näherungsweise gleich dem für optische Anregung innerhalb eines unendlichen Einkristalls, doch ist UPS eine sehr oberflächenempfindliche Meßmethode (siehe Abschnitt 2.3.1.2, „mittlere freie Weglänge“), wo ein hoher Emissionsbeitrag gerade von diesen Lagen stammt.

2.3.4 Das Ein-Schritt-Modell

Die meisten 1-Schritt-Photoemissionsmodelle versuchen, die Photoemission in einer mikroskopischen Betrachtungsweise zu erklären. In der vorliegenden Arbeit wird Feibelman und Eastman gefolgt [CHü 84, Fei 75, FEa 74], deren Ansatz auf einer zeitunabhängigen Streutheorie („steady-state“) basiert. Aus einer Übergangswahrscheinlichkeit („Fermis Goldene Regel“) wird eine energie- und winkelabhängige Formel für den Photoemissionsstrom eines Festkörpers hergeleitet, in dem die Elektronen unabhängig voneinander, aber nicht unbedingt frei vorliegen. Die angeregten Kristallzustände werden in diesem Modell durch sogenannte inverse LEED-Zustände beschrieben. Im Grenzfall von genügend schwacher Dämpfung erhält man daraus das klassische Drei-Schritt-Modell. Hier dominieren die Übergangsmatrixelemente des Volumens gegenüber denen

der Oberfläche und man erhält die impulserhaltenden Übergangsmatrixelemente für direkte optische Übergänge.

Die komplette quantenmechanische Behandlung [FEa 74] beschreibt die angeregten Endzustände ψ_f in zwei Teilen. Der zum Vakuum asymptotisch abfallende Teil besteht aus einer einzelnen ebenen Welle, die sich von der Oberfläche weg und einer Summe von Wellen, die sich darauf zu bewegen. Die Festkörperseite enthält nur Wellen von Volumenzuständen, die sich auf die Oberfläche zu bewegen.

Bei Betrachtung eines unabhängigen Elektronengases, d. h. bei Vernachlässigung der Dämpfung, entspricht das konjugiert Komplexe von ψ_f den in LEED-Experimenten ursprünglich besetzten Elektronenzuständen. Da der Photoemissionsprozeß zeitlich invers zum LEED-Prozeß stattfindet, wird der angeregte Endzustand ψ_f auch als „zeitinverser LEED-Zustand“ ψ^L mit invertiertem Elektronengeschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{PE} = -\mathbf{v}_{LEED}$ bezeichnet. Im einfachsten Fall können sie beschrieben werden als

$$\psi^L \rightarrow \begin{cases} \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) [\exp(ik_{\perp} r_{\perp}) + R^* \cdot \exp(-ik_{\perp} r_{\perp})] & \text{für } r_{\perp} \rightarrow \infty \\ T \cdot \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} + ik_{\perp} r_{\perp}) \phi_k(r_{\perp}), & \text{für } r_{\perp} \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (2.36)$$

mit dem Ortsvektor \mathbf{r}_{\parallel} in der Oberfläche, dem Abstand zur Oberfläche $z = r_{\perp}$ (positiv in Richtung Vakuum), der Blochfunktion $\phi_k(r_{\perp})$ und den Koeffizienten für Reflexion bzw. Transmission R und T , wie sie in LEED-Experimenten benutzt werden.

Unter der Annahme von untereinander unabhängigen (aber nicht notwendigerweise freien) Elektronen bekommt man für den Photostrom in der Richtung $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$

$$I(\hat{\mathbf{R}}, E) \propto v \sum_{\text{besetzte } i} \left| \langle \psi^L(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{R}}, E) | \hat{H} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 \delta(E - E_i - h\nu), \quad (2.37)$$

mit der Geschwindigkeit $v = \sqrt{2(E - E_{\text{vak}})}/m$ der ausgehenden Elektronen, den Endzuständen ψ^L und den Eigenwerten E_i der besetzten Eigenzustände ψ_i der Schrödingergleichung.

Für einen halbumendlichen Einkristall sind die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand aufgrund der Periodizität parallel zur Oberfläche zweidimensionale Blochwellen in Abhängigkeit von \mathbf{r}_{\parallel}

$$\begin{aligned} \psi^L(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{R}}, E) &= U(\mathbf{r}_{\parallel}, r_{\perp}; \hat{\mathbf{R}}, E) \cdot \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \\ \psi_i(\mathbf{r}) &= V_{k_i}^{(n)}(\mathbf{r}_{\parallel}, r_{\perp}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

mit dem Bandindex (n) für photoemittierbare Anfangszustände. \mathbf{k}_{\parallel} liegt dabei in der ersten Brillouinzone und die ebenen Wellen U und V besitzen die Periodizität der Gitteroberfläche. Das Matrixelement M_{fi} des Störoperators \hat{H} in Gleichung (2.37) läßt sich daraufhin als Störung auf ebene Wellen vereinfachen [CHü 84]

$$M_{fi} = 4\pi^2 \delta(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{i,\parallel}) \int_{\Omega_2} d^2 \mathbf{r}_{\parallel} \int_0^{a_{\perp}} dr_{\perp} U^*(\mathbf{e}_{\parallel} \cdot \mathbf{k}_{\parallel} - i\mathbf{e} \cdot \nabla) V, \quad (2.39)$$

mit der Parallelkomponente ϵ_{\parallel} des Polarisationsvektors $\epsilon = \mathbf{A}/|\mathbf{A}|$ des makroskopischen abgeschirmten Vektorpotentials \mathbf{A} innerhalb des Kristalls. Ω_2 ist die Oberflächeneinheit-zelle und a_{\perp} die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche. Die δ -Funktion setzt die Beschreibung der Elektronenzustände als zweidimensionale Blochzustände fort und selektiert diejenigen Photoemissionsvorgänge, bei denen die k_{\parallel} -Komponente erhalten bleibt.

Die Zustände im Festkörper werden durch eine Schrödingergleichung beschrieben, deren Potential zur Darstellung der unelastischen Elektronenstreuung angeregter Elektronen (mit Energien über E_F) einen imaginären Beitrag enthält. Kristallzustände ψ_i und ψ^f mit geringer unelastischer Dämpfung besitzen dabei ein fast reelles k_{\perp} , so daß sie im Kristall fast wie reine Blochwellen propagieren (Abbildung 2.10 a, d). Sind Zustände stark gedämpft, weil sie in einer Bandlücke liegen, oder starker unelastischer Streuung unterliegen, so fallen sie aufgrund eines größeren imaginären Anteils mit wachsendem Abstand zur Oberfläche exponentiell ab, d. h. sie sind stärker an der Oberfläche lokalisiert (evaneszente und Oberflächenzustände in Abbildung 2.10 b, c, e).

Sowohl die Anfangszustände ψ_i , als auch die Endzustände ψ^f können als Summe von propagierenden und evaneszenten Wellen beschrieben werden. Dann expandieren sich die ebenen Wellen U, V in (2.38) gleichermaßen zu

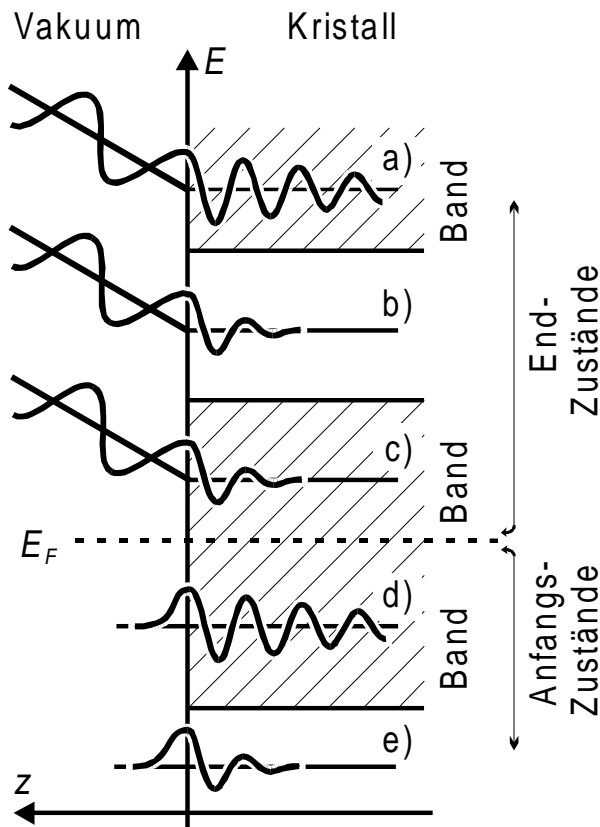


Abbildung 2.10: An der PE teilnehmende elektronische Zustände an der Oberfläche. Oben sind ins Vakuum koppelnde angeregte Zustände (= zeitinverse LEED-Zustände) ψ^f oberhalb E_F gezeigt: a) schwach gedämpfter, propagierender Volumenzustand; wird durch Blochwelle beschrieben. b) evaneszenter Zustand in einer Bandlücke, c) stark gedämpfter Volumenzustand (aufgrund geringer freier Weglänge). Unten sind Anfangszustände ψ_i unterhalb E_F gezeigt: d) propagierender Volumenzustand, e) in Bandlücke lokalisierter Oberflächenzustand [FWi 76].

$$\begin{aligned}
U(\mathbf{r}, \mathbf{k}, E) &= \sum_m T_m \exp(ik_{m,\perp} r_\perp) u_m(\mathbf{r}, \mathbf{k}_\parallel, E) \\
V(\mathbf{r}, \mathbf{k}, E) &= \sum_n R_n \exp(ik_{n,\perp} r_\perp) v_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}_\parallel, E)
\end{aligned} \tag{2.40}$$

mit den komplexen Wellenvektoren für Anfangs- und Endzustand

$$k_{n,\perp} = k_{n,\perp}^{(1)} + i \cdot k_{n,\perp}^{(2)} \text{ und } k_{m,\perp} = k_{m,\perp}^{(1)} + i \cdot k_{m,\perp}^{(2)}, \tag{2.41}$$

wobei für Oberflächen-Anfangszustände die Reflexionskoeffizienten $R_{n=1..n'} = 1$ sind. Ist

$$k_{m,\perp}^{(2)} \text{ bzw. } k_{n,\perp}^{(2)} = 0,$$

so handelt es sich um einen propagierenden Zustand und ist

$$k_{m,\perp}^{(2)} \text{ bzw. } k_{n,\perp}^{(2)} > 0,$$

so ist der betreffende Zustand gedämpft (evaneszent).

Die Endzustände ψ^L enthalten nur Beiträge von der Oberfläche weg, während die ψ_i in der PE aus propagierenden Blochwellen zur Oberfläche und propagierenden, evaneszenten von der Oberfläche reflektierten Wellen bestehen. Bei Oberflächenzuständen fehlt die einfallende Blochwelle.

Um die Bandverbiegung des Bandes (n) von Volumenzuständen an der Oberfläche zu erfassen, wird das Matricelement M_{fi} in eine Volumenkomponente M^B und eine Oberflächenkomponente M^S aufgeteilt. M^S wird dabei über eine Schichtdicke SL integriert, über die das Oberflächenpotential auf Volumenniveau abfällt

$$\begin{aligned}
M_{fi}(n) &= M_{(n)}^S + M_{fi}^B \\
\text{mit } M_{(n)}^S &= \langle \psi^L | \hat{H} | \psi_i \rangle_{SL}
\end{aligned} \tag{2.42}$$

und M_{fi}^B , das in eine senkrechte und eine parallele Komponente faktorisiert wird

$$\begin{aligned}
M_{fi}^B &= \underbrace{\int d^3\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{k}_{i,\parallel} - \mathbf{k}_{f,\parallel})\mathbf{r}]}_{\text{Monolage} = \delta(\mathbf{k}_{i,\parallel} - \mathbf{k}_{f,\parallel} - \mathbf{G}_\parallel)} \times \underbrace{\sum_{m,n} T_m R_n \int_0^{a_\perp} dr_\perp \exp[i(k_{n,\perp} - k_{m,\perp})r_\perp]}_{\Delta_{mn}} \underbrace{\int d^3\mathbf{r} u_m^* \hat{H} v_n}_{\substack{EZ \\ M_{mn}^{EZ}}} \tag{2.43}
\end{aligned}$$

wobei der Parallelteil aufgrund der Periodizität des Kristallgitters zu einer δ -F3unktion vereinfacht werden kann und der \mathbf{k}_\parallel -Erhaltungsregel entspricht. Δ_{mn} beschreibt den Einfluß der Interferenz zwischen verschiedenen Monolagen auf das Matricelement, a_\perp ist die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche und M_{mn}^{EZ} ist das in Gleichung (2.39) beschriebene Matricelement einer einzelnen Kristall-Einheitszelle.

Nun soll gezeigt werden, daß die Photoemissionsformel des Ein-Schritt-Modells für reine propagierende Volumenzustände in das klassische Drei-Schritt-Modell übergeht. Eine ausführlichere Herleitung ist in [Mah 70b] beschrieben. Die Dämpfung des Anfangszustandes ist dann null

$$k_{n,\perp}^{(2)} = 0$$

und die der Endzustände ist schwach, ungleich null und auf unelastische Elektronenstreuung zurückzuführen (vergleiche Gleichung (2.34))

$$a_{\perp} k_{m,\perp}^{(2)} \ll 1.$$

Für Δ_{mn} erhält man

$$|\Delta_{m,n}|^2 = \left[\left(a_{\perp} k_{m,\perp}^{(2)} \right)^2 + a_{\perp}^2 \left(k_{n,\perp}^{(1)} - k_{m,\perp}^{(1)} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (2.44)$$

das für verschwindenden Impulsübertrag $\Delta k_{\perp}^{(1)} = k_{n,\perp}^{(1)} - k_{m,\perp}^{(1)} \rightarrow 0$ δ -förmig ansteigt. Für die Werte

$$\Delta k_{\perp}^{(1)} \cdot \frac{1}{2} a_{\perp} = n\pi, \quad \Delta k_{\perp}^{(1)} = n \frac{2\pi}{a_{\perp}} \quad \text{und} \quad \Delta k_{\perp}^{(1)} = n \cdot G_{\perp}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.45)$$

ergibt sich die Näherung

$$|\Delta_{m,n}|^2 \approx \frac{\pi}{a_{\perp}^2 k_{m,\perp}^{(2)}} \delta(k_{n,\perp}^{(1)} - k_{m,\perp}^{(1)} + G_{\perp}). \quad (2.46)$$

Eine dem „3-Schritt-Modell“ entsprechende Formel für den Photoelektronenstrom von Anregung propagierender Blochwellen in schwach gedämpfte Endzustände folgt nun aus Gleichung (2.43) nach Zufügen der Energieerhaltungsbedingung $\delta(E_{kin} - E_f + \Phi)$

$$\begin{aligned} I(\hat{\mathbf{R}}, E) &\propto \sum_{m,n} |T_m R_n|^2 \lambda_m |M_{mn}^{EZ}|^2 \\ &\times \delta(k_{n,\perp}^{(1)} - k_{m,\perp}^{(1)} - G_{\perp}) \\ &\times \delta(\mathbf{k}_{i,\parallel} - \mathbf{k}_{f,\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel}) \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \cdot \delta(E_{kin} - E_f + \Phi) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Alle Faktoren hängen von $E = E_f$ und \mathbf{k}_{\parallel} ab. Das Matrixelement $|M_{mn}^{EZ}|^2$ beschreibt den Photoanregungsprozeß und $\lambda_m = 1/k_{m,\perp}^{(2)}$ den mittleren Abstand, aus dem ein Elektron ohne Streuung die Oberfläche erreichen kann (Ausdringtiefe). $|T_m R_n|^2$ ergibt die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Oberfläche, wobei sich die totale Transmissionsfunktion $T(E_f, \mathbf{k}_{\parallel})$ nach den Gleichungen (2.31), (2.24) zusammensetzt. Die δ -Funktionen enthalten die Bedingungen für Energie- und Impulserhaltung, die wegen der rigorosen Abhängigkeit zwischen Anfangs- und Endzustand implizit in M_{mn}^{EZ} enthalten sind, hier aber herausgezogen wurden.

2.4 Oberflächenzustände

Ein Festkörper erfährt an seiner Oberfläche eine Störung, denn sein Kristallgitter kann an dieser Stelle nicht mehr als unendlich ausgedehnt, sondern nur als halb-unendlich angenommen werden. Durch die daraus resultierende Veränderung des Kristallpotentials erfahren Wellenfunktionen, durch die elektronische Zustände beschrieben werden, an der Kristalloberfläche eine Energieverschiebung. Fallen derartig von einem elektronischen Band abgespaltene Zustände in eine Bandlücke, so können sie als sogenannte Oberflächenzustände (SS) beobachtet werden. Durch ihre Entstehungsweise bedingt sind sie räumlich in der Oberflächenregion lokalisiert. Sie besitzen die Symmetrie des Bandes, von dem sie abspalten sind („split off“). Fällt die Energie eines Oberflächenzustandes mit einem Volumenband zusammen, so mischen sich die Wellenfunktionen und bilden eine sogenannte Oberflächenresonanz.

Oberflächenzustände spielen in einer Vielzahl von Prozessen an metallischen Oberflächen eine wichtige Rolle. Da sie nur einen sehr geringen Beitrag zur totalen Zustandsdichte der Oberfläche liefern, ist anzunehmen, daß sie nur geringen Einfluß auf chemische Reaktionen an der Oberfläche besitzen. Das ist anders für Metalloberflächen, wenn sie Bandlücken über weite Teile der Oberflächenbandstruktur besitzen [Ber 94b, SHF 94]. In diesem Fall können Oberflächenzustände – ähnlich wie bei dotierten Halbleitern – die einzigen besetzten Zustände in einem weiten Energiebereich stellen, die für einen Ladungsaustausch mit Adsorbaten zur Verfügung stehen. Weiterhin können sie Rekonstruktion von Oberflächen [CSB 92] und nichtadiabatische Dämpfung von Adsorbatvibrationen [SKe 90] bewirken und die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen beeinflussen [LKo 78, BBe 93, Ber 95]. Außerdem tragen sie zu Oberflächenmagnetismus [EPH 80, Don 89, KSG 90, SED 92, PDo 92, DPD 93, OHM 93, Don 94] und nichtlinearen Reaktionen auf die optische Anregung von Oberflächen bei [UPH 92].

Abbildung 2.11 zeigt verschieden mögliche Wellenfunktionen an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum. Generell sind Elektronen mit Energien unter dem Vakuumniveau E_{Vak} durch das Kristallpotential an den Festkörper gebunden und können daher nicht ins Vakuum propagieren (Teilbilder d bis f). Im Gegensatz dazu besitzen Elektronen mit Energien größer E_{Vak} genügend Energie, das Kristallpotential zu überwinden und existieren daher auch außerhalb des Festkörpers (Teilbilder a bis c). Volumenbandstrukturen nahe der Oberfläche werden modifiziert (Abbildung 2.11 a, f), bleiben aber im Volumen weiterhin periodisch. Oberflächenzustände sind nahe der Oberfläche lokalisiert und fallen nach beiden Seiten der Grenzfläche ab (Abbildung 2.11 d). Sich im Vakuum fortpflanzende Wellen, die zum Volumen hin abfallen, werden „evaneszent“ genannt (Abbildung 2.11 c). So wie Oberflächenzustände an Volumen-zustände koppeln können (Abbildung 2.11 e), können auch periodische Wellenfunktionen

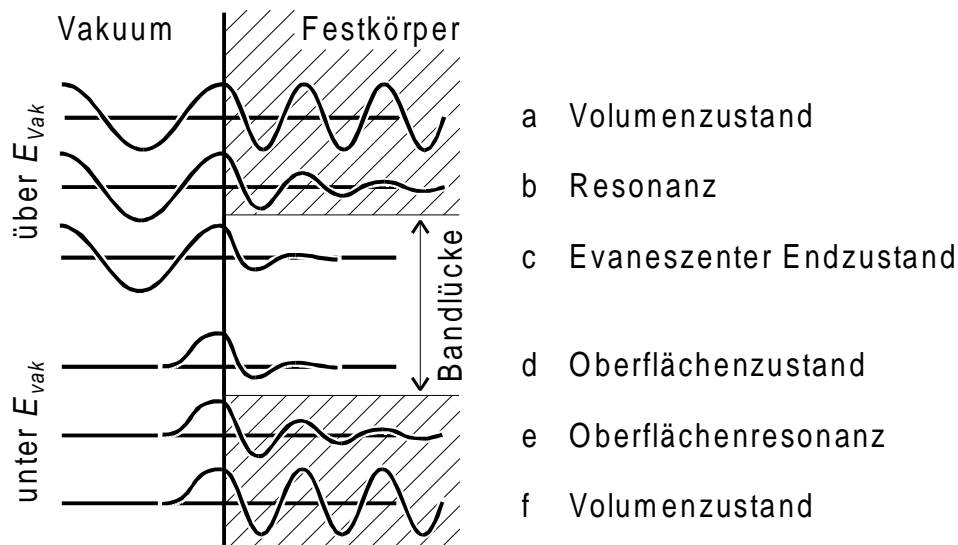


Abbildung 2.11: Wellenfunktionen von elektronischen Zuständen an der Oberfläche [Him 83]. a-c) Elektronen mit Energie über dem Vakuumniveau (= freie Elektronen) pflanzen sich im Vakuum und evtl. im Kristall fort. d-f) Elektronen mit Energie unter E_{vak} (= gebundene Elektronen) sind durch Kristallpotential gebunden und pflanzen sich im Vakuum nicht fort.

an evaneszente Kristallzustände ankoppeln (Abbildung 2.11 b). Beide Formen werden Resonanzen genannt.

Durch die Lokalisierung an der Oberfläche besitzen Oberflächenzustände eine 2-dimensionale Bandstruktur, d. h. sie zeigen keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche. Dadurch bleiben in Normalemission ($k_{\parallel} = 0$) Signale aus Oberflächenzuständen bei Variation der Photonenergie konstant bezüglich E_F , während Emissionen aus Volumenzuständen in Übereinstimmung mit ihrer k_{\perp} -Dispersion verschoben erscheinen.

Wellenfunktionen von Oberflächenzuständen haben aufgrund der Oberflächenlokalisierung große Überlappung mit den Wellenfunktionen der propagierenden Vakuumzustände. Bei der Photoemission aus Volumenzuständen hingegen muß zuerst an angeregte Volumenbandzustände im Kristall angekoppelt werden, ehe der Übergang in Vakuumzustände stattfinden kann. Sind bei der entsprechenden Energie keine angeregten Volumenzustände vorhanden, so ist die Intensität der Photoemission stark abgeschwächt. Da Oberflächenzustände im Gegensatz zu Volumenbändern bei Anregung über große Energiebereiche hinweg mit nur geringer Intensitätsmodulation zu beobachten sind, lassen sich ihre Emissionen deutlich von denen aus Volumenzuständen unterscheiden.

Oberflächenzustände stimmen niemals mit Volumenzuständen gleicher Energie, Wellenvektor k_{\parallel} und Symmetrie überein, da sich ihre Wellenformen sonst mischen und somit Resonanzen bilden würden (Abbildung 2.11 e). Die Existenz von Bandlücken ist bei einer Metalloberfläche durchaus möglich. Bei vielen Metallen zeigen Projektionen der 3-dimensionalen Volumenenergiebänder-Dispersion $E(k_{\parallel}, k_{\perp})$ auf bestimmte k_{\parallel} -Emissionsrichtung in niedrig indizierten Kristallrichtungen sogenannte partielle Bandlücken

bei und unter E_{vak} , in denen reine Oberflächenzustände existieren können. Abbildung 2.12 zeigt den Fall der Cu(111)-Oberfläche, bei der eine partielle Bandlücke sogar unterhalb E_F existiert. An den Stellen, wo die Dispersion des Oberflächenzustandes die Volumenbandkanten (schraffierter Bereich) kreuzt, entsteht eine Oberflächenresonanz.

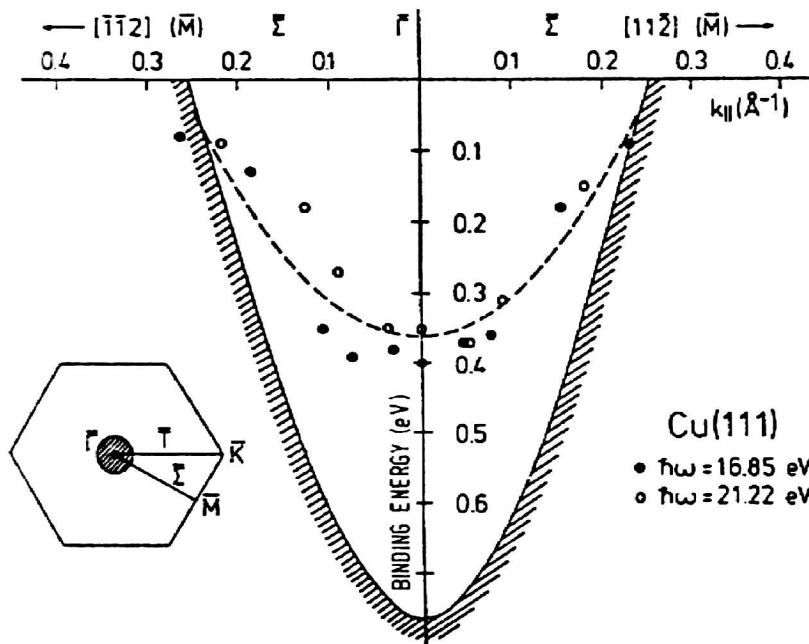


Abbildung 2.12: Energiedispersion eines Oberflächenzustandes der Cu(111) Oberfläche unterhalb E_F . Die durchgezogene Linie mit der schraffierten Fläche umschließt die teilweise Bandlücke in der projizierten 3-dimensionalen Volumenbandstruktur. Die mit unterschiedlichen Anregungsenergien vermessene Dispersion des Oberflächenzustandes ist mit offenen und gefüllten Kreisen gekennzeichnet. Das linke Bild zeigt die Größe der Bandlücke unter E_F innerhalb der Oberflächen-Brillouinzone [Hüf 96, HHM 79].

Zur einfachen theoretischen Beschreibung von elektronischen Oberflächenzuständen im Rahmen des Modells nahezu freier Elektronen wird der Festkörper als idealer halbusendlicher Kristall betrachtet. Dann besitzt die Wellenfunktion ϕ_{SS} für Oberflächenzustände parallel zur Oberfläche den Charakter einer ebenen (Bloch-)Welle

$$\phi_{SS}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = u_{k_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \cdot \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}), \quad (2.48)$$

mit \mathbf{k}_{\parallel} als Wellenvektor parallel zur Oberfläche.

Für den senkrechten Anteil wird in der Nähe der Festkörperoberfläche die Lösung der Schrödingergleichung in einer Dimension gesucht. Der Kristall wird senkrecht zur Oberfläche (Koordinate z) durch eine halbusendliche Kette von Atomen beschrieben. Für das Kristallpotential entlang z sei in erster Näherung angenommen, es sei reell (keine Dämpfung) und kosinusförmig

$$V(z) = V_0 + 2V_g \cos \frac{2\pi}{a} z, \text{ für } z < 0. \quad (2.49)$$

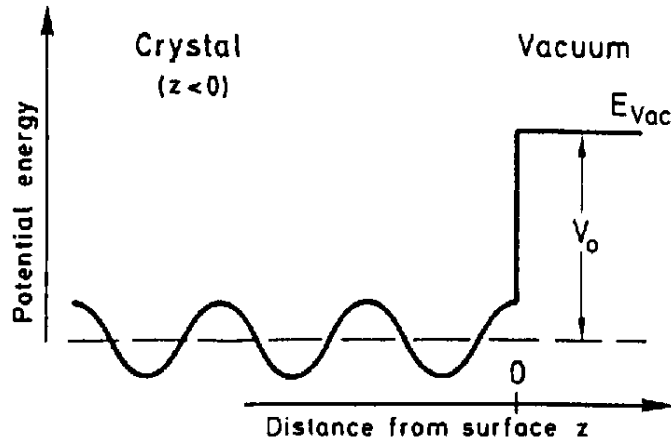


Abbildung 2.13: Eindimensionales Modell für nahezu freie Elektronen mit kosinusförmigem Kristallpotential entlang einer linearen Kette senkrecht zur Oberfläche (z -Koordinate) mit Potentialstufe der Höhe V_0 an der Oberfläche. Der Koordinatenursprung ($z = 0$) befindet sich zwischen den Atomrümpfen [Lüt 95].

Die Minima der Kosinuskurve liegen dabei am Ort der Atomrümpfe, die Maxima dazwischen. V_0 beschreibt den Potentialsprung an der Oberfläche (Abbildung 2.13). Das Potential $V(z)$ modifiziert die freie Elektronenbandstruktur, so daß bei den Brillouin-Zonengrenzen $k_z = \pm\pi/a, \pm2\pi/a$ etc. Bandlücken entstehen, in denen im unendlich ausgedehnten Festkörper keine elektronischen Zustände existieren dürfen.

Die Lösung der Schrödingergleichung in der Nähe der Brillouin-Zonengrenzen hat die Form einer stehenden Welle mit exponentiell abfallender Amplitude

$$\begin{aligned}\psi_i(z) &= A \exp[ik_z z] + B \exp[i(k_z - g_z)z] \\ &= e^{ik_z z} \cdot (A + B \exp[ig_z z]),\end{aligned}\quad (2.50)$$

mit $g_z = 2\pi/a$ und der Gitterkonstanten a . Der Einfachheit halber wird k_z nur in der Nähe der Zonengrenze $k_z \approx \pi/a$ betrachtet. Die Einführung eines komplexen Wellenvektors

$$k_z = p \pm iq \quad (2.51)$$

ermöglicht dann die Lösung der Schrödingergleichung in der Bandlücke. Nach Festlegung der Phasen zwischen den beiden gegenläufigen Komponenten der stehenden Welle $A = \exp(i\delta)$ und $B = \exp(-i\delta)$ erhält man

$$\psi_i(z) = C e^{-qz} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{a} z + \delta\right), \quad (2.52)$$

eine Wellenfunktion, die innerhalb des Kristalls (für $z \rightarrow +\infty$) exponentiell abfällt. Außerhalb des Kristalls muß die Wellenfunktion ebenfalls eine exponentiell abfallende Amplitude in Richtung Vakuum besitzen

$$\psi_o = D \cdot \exp(q'z). \quad (2.53)$$

Die Anpassung der senkrechten Komponenten in- und außerhalb des Kristalls an der Oberfläche ($z = 0$) unter den Stetigkeitsbedingungen

$$\psi_0(z=0) = \psi_i(z=0) \quad \text{und} \quad \left. \frac{d\psi_0}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{d\psi_i}{dz} \right|_{z=0} \quad (2.54)$$

gelingt für ein negatives Potential V_g in (2.49) innerhalb der Phasenbeziehung $0 < \delta < -\pi/2$, so daß prinzipiell ein Oberflächenzustand existieren kann [Hüf 96]. Das Ergebnis dieser Anpassung zeigt Abbildung 2.11 d.

Oberflächenzustände können generell durch Bloch-Wellenfunktionen beschrieben werden. Sie besitzen jedoch, je nachdem von welchem Volumenband sie sich abspalten, durchaus unterschiedlichen Charakter. Dieser läßt sich aus einer unterschiedlichen theoretischen Betrachtungsweise ableiten. Von nahezu freien s- und p-Elektronen eines Metalls abstammende Oberflächenzustände werden durch das Modell des nahezu freien Elektronengases bei Addition eines zusätzlichen schwachen Kristallpotentials an einer Grenzfläche beschrieben. Diese Shockley-artigen Zustände werden daher primär durch die Grenzflächenbedingungen an der Oberfläche bestimmt und reichen – vom nahezu freien Elektronengas abstammend – oft einige Atomlagen in den Kristall hinein (siehe Abbildung 2.14 unten).

Demgegenüber werden Oberflächenzustände aus eher flach verlaufenden d- und f-Bändern von Übergangsmetallen nach „Tamm“ durch eher atomartige Wellenfunktionen nach dem „tight binding“-Modell beschrieben. Die Abspaltung des Oberflächenzustandes geschieht in diesem Bild dadurch, daß die räumlich gebundenen Zustände an der Oberfläche aufgrund von weniger nächsten Nachbarn einem schwächeren Kristallpotential unterliegen, als im Volumen. Dadurch sind sie hauptsächlich in der Lage der Oberflächenatome lokalisiert, also noch stärker als Shockley-Zustände (Abbildung 2.14 oben).

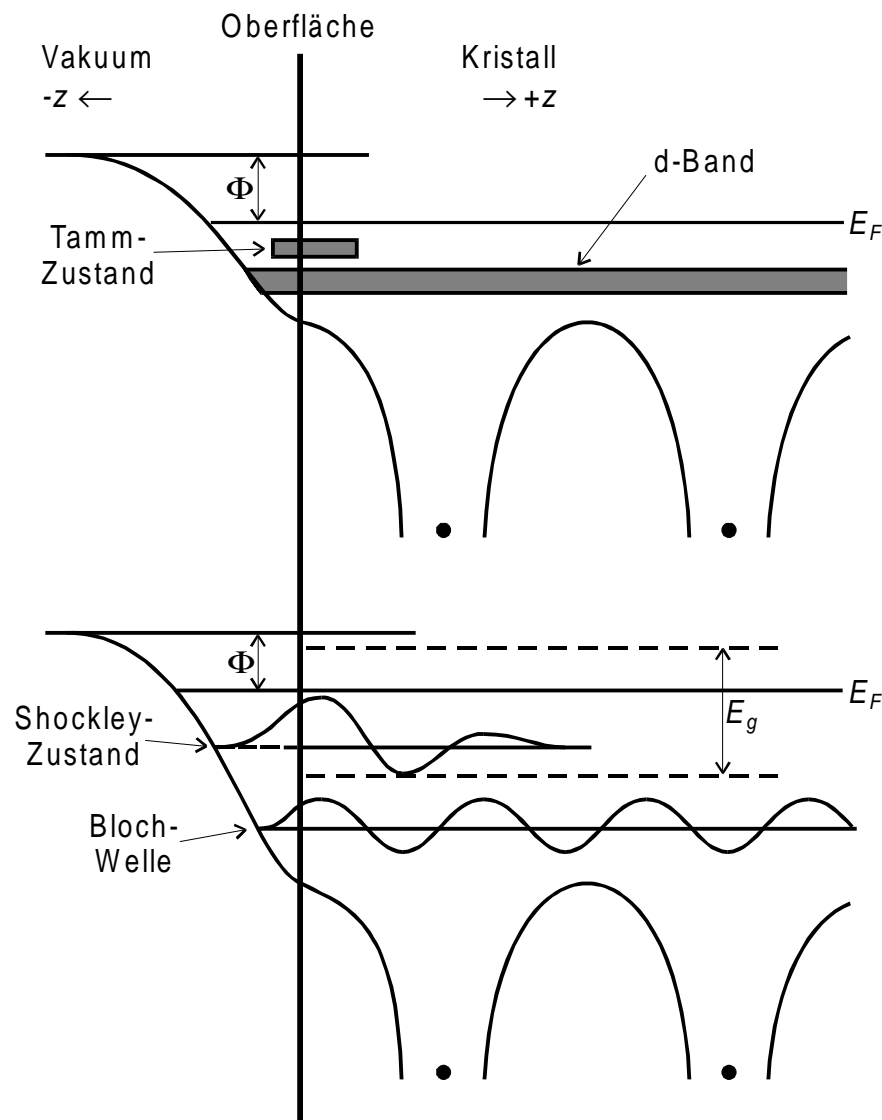


Abbildung 2.14: Oberflächenzustände nach Tamm und Shockley. Tamm-Zustände entstehen aus Volumenbändern (z. B. d-Bänder) durch Veränderung des Kristallpotentials an der Oberfläche. Shockley-Zustände entstehen innerhalb einer Bandlücke (im Bild mit der Breite E_g) durch Abspaltung von nahezu freien (sp-artigen) Volumenbändern aufgrund der Grenzflächenbedingung an der Oberfläche. Die Periodizität des Shockley-Zustandes und der Blochwelle stimmen aus Darstellungsgründen nicht mit den eingezeichneten Kristallatomen überein (nach [Hüf 96]).

2.5 Bildladungszustände

Eine spezielle Form von Oberflächenzuständen stellen unbesetzte gebundene Elektronenzustände knapp unterhalb des Vakuumniveaus E_{Vak} dar. Zur Verdeutlichung ihres Ursprungs wird das Modell der Bildladung herangezogen. Befindet sich ein Elektron im Abstand z vor einer leitenden Oberfläche, so wird es mit einer Kraft angezogen, die durch eine Bildladung umgekehrten Vorzeichens im gleichen Abstand hinter der Oberfläche erzeugt wird. Das Elektron befindet sich also in erster Näherung im Coulomb-Potential

$$V(z) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4z} . \quad (2.55)$$

Beträgt die Energie des Elektrons $E < E_{\text{Vak}}$ und existieren keine Zustände in der Metalloberfläche in diesem Energiebereich, wird es von der Oberfläche reflektiert, d. h. es ist zwischen dem anziehenden Bildladungs- und dem abstoßenden Kristallpotential gefangen.

Aufgrund dieser Situation existiert im Bildpotential eine Serie von Bildladungszuständen (IS), die Rydberg-artig auf das Vakuumniveau E_{Vak} zu konvergieren. Im freien-Elektronen-Modell beträgt die Bindungsenergie des n -ten Zustands relativ zu E_{Vak}

$$E_B(n) = \frac{1 \text{ Ry}}{16n^2} = \frac{0,85 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots . \quad (2.56)$$

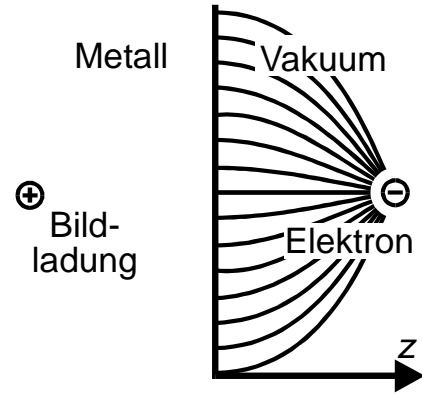
Die Wellenfunktion für den Bildladungszustand ψ_{IS} ist äquivalent zum Radialteil der Wellenfunktion für einen s-förmigen Zustand eines Wasserstoffatoms ψ_H [SHi 86]

$$\psi_{\text{IS}}(z) \propto z \cdot \psi_H(z/4) . \quad (2.57)$$

Der Faktor $1/4$ kommt daher, daß sich das Elektron im mittleren Abstand $2 \cdot z$ von der Bildladung befindet. Deswegen ist die Bindungsenergie des $(n = 1)$ -Bildladungszustandes um den Faktor 16 mal kleiner, als die Rydbergkonstante des Wasserstoffatoms. Die Maxima der Wellenfunktionen liegen außerhalb des Kristalls (siehe Abbildung 2.15).

Abweichungen der experimentell gemessenen Bildladungsenergien zu diesem einfachen Modell nach Gleichung (2.56) werden durch den sogenannten „Quantendefekt“ a beschrieben

$$E_B(n) = \frac{0,85 \text{ eV}}{(n + a)^2} . \quad (2.58)$$



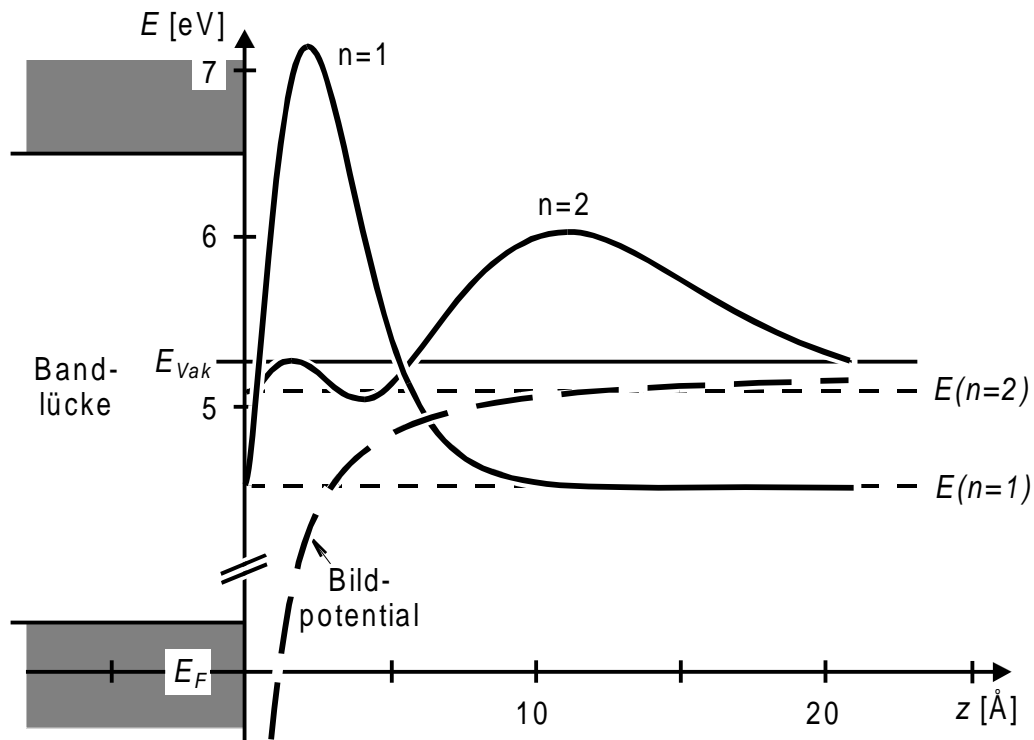


Abbildung 2.15: Energieniveaus der ersten beiden Bildladungszustände (gestrichelt) und deren quadrierte Wellenfunktionen über dem Abstand zur Oberfläche (durchgezogen) von der Ni(111)-Oberfläche. Schraffierte Bereiche der Energieskala stellen erlaubte Volumenbandzustände dar [Fau 94].

In der Herleitung der Bindungsenergie Gleichung (2.56) bzw. (2.58) wurde vernachlässigt, daß die Elektronenwelle auch innerhalb einer Bandlücke in den Kristall eindringt. Sie hat dort die Form einer Bloch-Welle, mit einer exponentiell abfallenden Amplitude. Eine etwas detailliertere Art, Bildladungszustände zu beschreiben, ist daher das Modell der Phasenverschiebung [EPe 78, EPe 90]. Da Bildladungszustände zu den Oberflächenzuständen gehören, können sie durch stehende Wellen beschrieben werden (siehe Abschnitt 2.4). Sie entstehen im Fall der Bildladung, indem eine Elektronenwelle ψ zwischen der Kristalloberfläche und dem Kristallpotential hin und her reflektiert wird. Läuft sie auf die Oberfläche zu, so wird der Bruchteil

$$r_C \exp(i\Phi_C) \cdot \psi \quad (2.59)$$

reflektiert und läuft dann von der Oberfläche weg. Nach der Reflexion am Kristallpotential beträgt die reflektierte Amplitude noch

$$r_B \exp(i\Phi_B) \cdot r_C \exp(i\Phi_C) \cdot \psi. \quad (2.60)$$

Dabei sind r_C und r_B die Reflexionskoeffizienten und Φ_C und Φ_B die dazugehörigen Phasenverschiebungen bei Reflexion am Kristall und seiner Oberflächenbarriere. Die Summierung der wiederholten Reflexionen ergibt für die totale Amplitude der stehenden Welle

$$\{1 - r_B r_C \cdot \exp[i(\Phi_B + \Phi_C)]\}^{-1}. \quad (2.61)$$

Damit zur Beschreibung eines gebundenen Zustandes eine stehende Welle entsteht, muß die Summe der Phasenverschiebungen pro Umlauf ein Vielfaches von 2π ergeben

$$\Phi_B + \Phi_C = n \cdot 2\pi, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.62)$$

Für $n = 0$ erhält man die Beschreibung für einen Kristall-induzierten Shockley-Zustand, für $n \geq 1$ ergibt sich die Rydberg-artige Serie von Zuständen.

Die Phasenverschiebung Φ_B am Kristallpotential kann durch die sogenannte Wentzel-Kramers-Brillouin Näherung interpoliert werden [MKa 81]

$$\Phi_B = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1 \text{ Ry}}{E_{\text{vak}} - E_{\text{IS}}}} - 1, \quad (2.63)$$

und hängt damit von der Energie des Bildladungszustandes E_{IS} bezüglich des Vakuum-niveaus E_{vak} ab. Die Phasenverschiebung Φ_C an der Bandlückenbarriere des Kristalls kann durch

$$\begin{aligned} k \cdot \tan(\Phi_C/2) &= p \cdot \tan \delta - q \\ \sin(2\delta) &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{2pq}{V_g}, \end{aligned} \quad (2.64)$$

angenähert werden [Smi 85]. Dabei ist E die Energie $E = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, $k_z = p \pm iq$ ist der komplexe Wellenvektor in der Bandlücke senkrecht zur Oberfläche und $2 \cdot V_g$ ist die energetische Breite der Bandlücke. δ ist die Phase der Bildladungs-Wellenfunktion, die zwischen $\pi/2$ am oberen Rand und 0 am unteren Rand der Bandlücke variiert. Mit diesen Näherungen erhält man für die Energie und Dispersion der Bildladungszustände

$$\begin{aligned} E(k_{\parallel}) &= E_{\text{vak}} - E_{\text{IS}} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e} \\ E_{\text{IS}} &= \frac{1 \text{ Ry}}{16(n+a)^2}, \quad n = 1, 2, \dots \\ a &= 0,5 \cdot (1 - \Phi_C/\pi) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Hängt Φ_C von k_{\parallel} ab, so dispergiert auch E_{IS} . Dann ist die freie Elektronenmasse m_e durch die effektive Elektronenmasse zu ersetzen

$$m^* = m_e \hbar^2 \cdot \frac{d^2 E}{dk_{\parallel}^2}. \quad (2.66)$$

Nach (2.64) beträgt die Phasenverschiebung Φ_C bei einer symmetrisch um $k_{\parallel} = 0$ liegenden Bandlücke zwischen π an der oberen Kante ($\delta = \pi/2$) und 0 an der unteren Kante ($\delta = 0$) [GHH 87]. Damit variiert der Quantendefekt a zwischen 0 und fast 1/2 (von oben nach unten über die Bandlücke). Daraus ergeben sich nach (2.65) für den ($n = 1$)-Bildladungszustand Bindungsenergien zwischen 0,85 eV an der oberen Kante und 0,38 eV, wenn er an der unteren Kante der Bandlücke liegt.

Abbildung 2.16 zeigt die Wellenfunktionen des ($n = 1$)-Bildladungszustandes in Abhängigkeit seiner Position innerhalb der Bandlücke. Liegt der Zustand an der oberen Kante der Bandlücke (Abbildung 2.16 oben), so ist die Phasenverschiebung $\delta = 0$ und die Wellenfunktion hat einen Knoten an der Oberfläche. Somit wird die Situation außerhalb der Oberfläche durch die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms beschrieben und es ergibt sich nach (2.56) eine Bindungsenergie zu $E_{IS} = 0,85$ eV bezüglich E_{Vak} .

Liegt der Zustand weiter unten in der Bandlücke, so hat die Wellenfunktion eine endliche Amplitude an der Oberfläche (Phasenverschiebung $\delta \geq 0$). Die Anpassungsbedingungen (2.54) an der Oberfläche führen dann zu einer Verschiebung des Amplitudenmaximums von der Oberfläche weg. Dies resultiert aufgrund des dort schwächeren Bildladungspotentials in einer Erniedrigung der Bindungsenergie.

Für die meisten Materialien liefern die Bandlückenparameter der Volumenbandstruktur korrekte Bindungsenergien für Bildladungszustände und zwar unabhängig von Material und Geometrie der untersuchten Oberfläche. Ausnahmen davon bilden ferromagnetische Oberflächen [SFS 90], möglicherweise aufgrund der Vernachlässigung von Vielkörpereffekten (Abschnitt 2.6.1).

Aufgrund der Lokalisierung der Bildladungszustände vor der Oberfläche und Begrenzung in Richtung der Oberflächennormalen fehlt eine Wechselwirkung mit dem Fest-

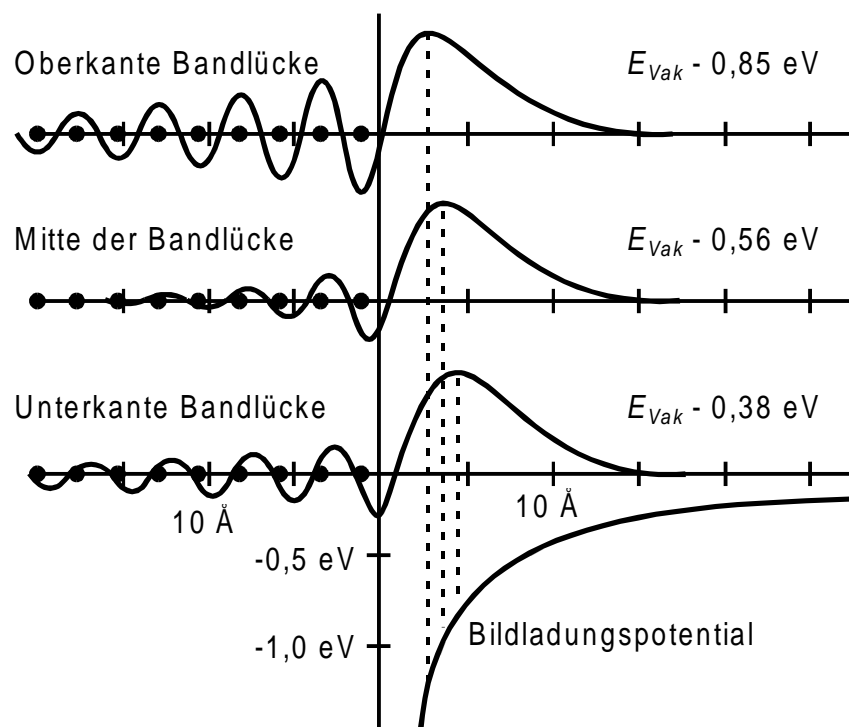


Abbildung 2.16: Wellenfunktionen des ($n = 1$)-Bildladungszustandes in Abhängigkeit seiner energetischen Position in der Bandlücke. Mit zunehmender Phasenverschiebung der Blochwelle im Kristall verschiebt die Anpassungsbedingung an der Oberfläche das Amplitudenmaximum von der Oberfläche weg und erniedrigt damit die Bindungsenergie (nach [Fau 94]).

körperkristall, wie durch Streuung an Phononen, Verunreinigungen und kristallinen Fehlstellen. Dadurch ist die Linienbreite von Bildladungszuständen hauptsächlich durch ihre Lebensdauer bestimmt (siehe Abschnitt 2.6), die vom Eindringen ihrer Wellenfunktion in den Kristall abhängt. Experimentell untersuchte Abregungsmechanismen sind der Zerfall in unbesetzte Oberflächen- oder d-Bandzustände [SFF 92]. Typische Lebensdauern sind etwa um eine Größenordnung größer, als die von anderen Oberflächenzuständen.

2.6 Linienformen

Die durch Photoelektronenspektroskopie gemessenen Linienformen und Intensitäten von elektronischen Zuständen hängen von einigen grundsätzlichen Eigenschaften der Materie und der verwendeten Meßapparaturen ab. So führen alle Zerfallsmechanismen von angeregten Zuständen zu einer effektiven Lebensdauer $\tau = \Delta t$ der beteiligten Zustände und damit über die Unschärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq h \quad (2.67)$$

zu einer energetischen Breite ΔE des gemessenen Zustandes („intrinsische“ Linienbreite).

2.6.1 Lebensdauerverbreiterung

Der Einfachheit halber wird der Photoemissionsprozeß oft im Einteilchenbild beschrieben. Tatsächlich ist der Festkörper ein kompliziertes Mehrteilchen-System. Durch Photoemission in besetzten Bändern entstandene Löcher können prinzipiell via Auger-Prozeß zerfallen und genauso wie die angeregte Elektronen in unbesetzten Bändern unelastische Energieverluste erleiden. In einem PE-Experiment wird also nicht die Energie des einzelnen Elektrons im Grundzustand gemessen, sondern die Energie des Systems nach Entnahme eines Elektrons.

Das zurückgebliebene Photoloch kann nun als Quasipartikel behandelt werden, durch das das System unmittelbar nach der Photoemission beschrieben wird. Seine Wellenfunktion ist Lösung der Schrödinger-Gleichung mit zugehörigem komplexen Energie-Eigenwert Σ_h . Der Realteil von Σ_h beinhaltet die Energieverschiebung durch Ladungsabschirmung („screening“) im Festkörper, der Imaginärteil beschreibt den Zerfall des Photolochs durch unelastische Streuprozesse über seine inverse Lebensdauer $\Gamma_h = \hbar / \tau_h$. Unter Annahme eines zeitlich exponentiellen Zerfalls wird die spektrale Linienform des Photolochs (Ausgangszustand) gegeben durch

$$A_h(E_i) = \frac{\Gamma_h / \pi}{(E_f - E_i - \hbar\nu)^2 + \Gamma_h^2}, \quad (2.68)$$

mit $E_i = |\text{Re}\{\Sigma_h\}|$ und $\Gamma_h = |\text{Im}\{\Sigma_h\}|$. Wird die Loch-Lebensdauer durch Zerfall über den Augerprozeß bestimmt, so sollte Γ_h proportional zur Anzahl besetzter Zustände

zwischen der Lochenergie E_i und der Fermienergie E_F sein. Nach der Landauschen Theorie für Fermi-Flüssigkeiten sollte damit die Lebensdauer freier Ladungsträger invers quadratisch mit der Energiedifferenz zu E_F abnehmen

$$\tau_h \propto 1/(E_i - E_F)^2 . \quad (2.69)$$

Numerische Schätzungen von Smith [Smi 92] ergeben, daß Γ_h innerhalb 0,1 eV um E_F weniger als 1 meV beträgt.

Die Lebensdauer des photoangeregten Elektronenzustandes spielt bei der zu messenden Linienbreite je nach physikalischem Ursprung des Zerfalls eine unterschiedliche Rolle. Die Wechselwirkung mit Phononen wird später im Abschnitt 2.6.3 diskutiert. Die Streuung des Photoelektrons durch Elektron-Loch-Paar- oder Plasmonanregung geht mit einem deutlichen Energieverlust einher, so daß gestreute und sekundär erzeugte Elektronen als mehr oder weniger kontinuierlicher Untergrund gemessen werden. Sie erscheinen deutlich vom interessanten Signal getrennt und müssen damit nicht bei einer Analyse der Linienform berücksichtigt werden.

Die Lebensdauer aufgrund der begrenzten mittleren freien Weglänge λ durch unelastische Streuung (Abschnitt 2.3.1.2) führt zu einer Unschärfe des Elektronwellenvektors senkrecht zur Oberfläche $k_{f,\perp}$. Damit steigt die Zerfallswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes exponentiell mit dem Abstand zwischen Erzeugungsort und Oberfläche an (Gleichung (2.22)). Dies führt zu einer lorentzartigen Impulsverbreiterung um den Wellenvektor $k_{f,\perp}^0$ des ungestreuten Endzustandes

$$\mathcal{L}(k_{f,\perp}) = \frac{\sigma_f / \pi}{(k_{f,\perp} - k_{f,\perp}^0)^2 + \sigma_f^2} . \quad (2.70)$$

Die Breite der Verteilung ist durch die inverse freie Weglänge $\sigma_f = 1/\lambda$ gegeben. Sie läßt sich unter Annahme einer linearen Banddispersion (Freies-Elektron-Modell) über die senkrechte Komponente der Gruppengeschwindigkeit $v = |\partial E / \partial k|$ und den Imaginärteil des Endzustandes errechnen

$$\sigma_f = \frac{\partial k_{f,\perp}}{\partial E_f} \cdot \text{Im}\{E_f\} . \quad (2.71)$$

Für den tatsächlich gemessenen Photoelektronenstrom außerhalb des Kristalls ersetzt die Impulsverteilung (2.70) die strikte die Energieerhaltung $\delta(E_f - E_i - h\nu)$ in Gleichung (2.27).

Im Gegensatz zu Volumenzuständen sind Oberflächenzustände an der Kristalloberfläche lokalisiert und besitzen keine k_\perp -Dispersion. Daher müssen angeregte Elektronen aus Oberflächenzuständen keine nennenswerte Strecke durch den Kristall zurücklegen, ehe sie ins Vakuum emittiert werden. Aus diesem Grund spielt für sie die Signalverbreiterung durch k_\perp -Unbestimmtheit aufgrund der Lebensdauer des Endzustandes nach Gleichung (2.70) und (2.71) keine Rolle. Die (durch 1-PPE gemessenen) intrinsischen Linienbreiten von Oberflächenzuständen spiegeln also ausschließlich die Lebensdauererbreiterung des

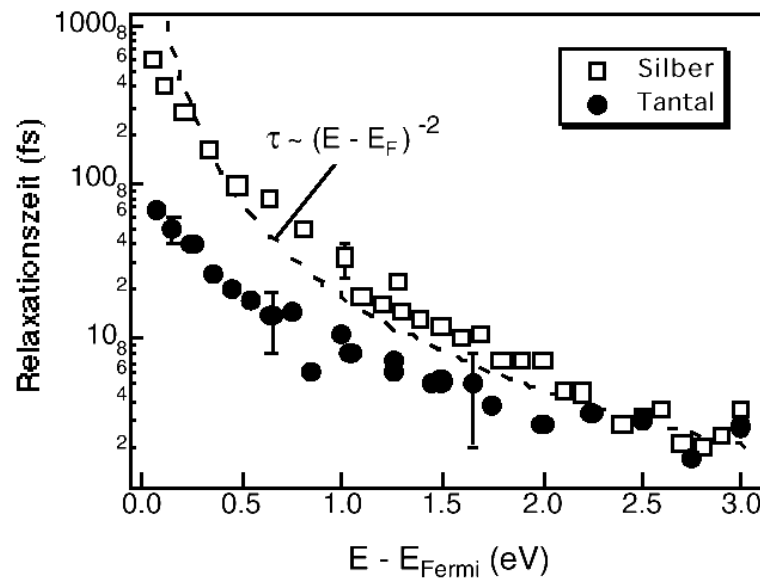


Abbildung 2.17: Lebensdauern photoangeregter Elektronen für Ag und Ta. Die gestrichelte Linie entspricht der Lebensdauer für Ag proportional $(E - E_F)^{-2}$. Aufgrund der hohen Zustandsdichte freier d-Band Zustände am Fermi-Niveau erfolgt die Relaxation in Ta deutlich schneller als in Ag [ABP 96, KHH 96].

Anfangszustandes wider. Bei Messungen durch 2-PPE spielt ebenfalls die Lebensdauer des Zwischenzustandes eine Rolle. Zusätzlich haben natürlich noch andere Verbreiterungsmechanismen wie die experimentelle Energie- und Winkelauflösung Einfluß.

Direkte Messungen von Elektronenlebensdauern sind möglich, indem die Zustände mit kurzen Laserimpulsen angeregt und nach einer variablen Zeit die angeregten Elektronen durch einen zweiten Impuls photoemittiert werden („Pump-Probe“-Experiment). Die Impulsdauern sollten dabei klein gegen die Lebensdauer sein. Durch Variation der Verzögerungszeit erhält man die Halbwertszeit und damit die Lebensdauer des Zustandes [SFE 90, SAE 94, HKW 96, KHH 96, WKH 96, BPA 97, Wol 97].

Ergebnisse von Aeschlimann *et al.* zeigen, daß die Elektronenlebensdauer in Silber und Tantal durch die Theorie für Fermi-Flüssigkeiten (2.69) beschrieben wird (Abbildung 2.17). Bei Ta führt dabei gegenüber Ag die größere Anzahl unbesetzter d-Bandzustände nahe E_F zu einem vergrößerten Phasenraum für angeregte Elektronen, was die Streurrate erhöht und damit die Lebensdauer verringert. Diese Übereinstimmung gilt nicht für Au und Cu. Hier führen die nahen besetzten d-Bänder zu einer erhöhten Abschirmung, was den Phasenraum verkleinert und die Lebensdauer angeregter Elektronen erhöht [WAe 98].

2.6.2 Instrumentelle Auflösung

In die gemessenen Linienformen gehen ebenfalls instrumentelle Gegebenheiten wie Energie- und Winkelauflösung des verwendeten Elektronenspektrometers sowie die spektrale Breite der verwendeten Lichtquelle ein.

Die Energieauflösung des Spektrometers kann beispielsweise experimentell aus der gemessenen Linienbreite ΔE (FWHM) von z. B. einer atomaren Resonanz bestimmt werden. Die spektrale Apparatfunktion wird dann durch eine Gaußfunktion beschrieben

$$D_E = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Gamma_{det}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(E_{kin} - E_f - \Phi)^2}{\Gamma_{det}^2} \right], \quad (2.72)$$

mit $\Gamma_{det} = \Delta E / \sqrt{8 \cdot \ln 2}$.

D_E ersetzt in Gleichung (2.27) für den extern gemessenen Elektronenstrom die $\delta(E_{kin} - E_f - \Phi)$ -Funktion.

Besitzt die spektrale Verteilung der Lichtquelle A_{hv} eine signifikante Breite gegenüber der spektralen Breite des Photolochs A_h , so hat sie ebenfalls Einfluß auf die Signalfunktion von Zuständen und muß berücksichtigt werden. Sie kann durch Faltung mit der Apparatfunktion D_E zusammengefaßt werden

$$D_E = A_h * D_E. \quad (2.73)$$

Zusätzlich wird die strikte $k_{||}$ -Erhaltung beim Übergang eines einzelnen Elektrons ins Vakuum durch die zweidimensionale Winkelakzeptanz-Funktion des Spektrometers $D_k(k_{||}^{ex})$ ersetzt. Ihr Einfluß auf die gemessene Linienbreite hängt von der $k_{||}$ -Dispersion der beteiligten Zustände ab. Dies läßt sich gut am Beispiel des Shockley-artigen Oberflächenzustandes von Cu(111) zeigen, da bei diesem eine Lebensdauerverbreiterung des Endzustandes, wie oben bereits gezeigt, keine Rolle spielt. Abbildung 2.18 unten zeigt Photoelektronenspektren des Oberflächenzustandes, in drei verschiedenen Emissionsrichtungen mit fester Winkelauflösung $\Delta\theta = \pm 0,4^\circ$ gemessen. Obwohl nach (2.69) $\Gamma_h \rightarrow 0$ gehen sollte, nimmt die Signalbreite mit abnehmendem Abstand zu E_F zu. Im oberen Teilbild ist zu erkennen, daß bei fester Winkelauflösung $\Delta\theta$ ein größer werdender Emissionswinkel durch die $k_{||}$ -Dispersion des Anfangszustandes zu einer wachsenden Energieunschärfe des emittierten Signals führt. Die apparative Energieunschärfe aufgrund der Winkelakzeptanz und der Dispersion der beobachteten Zustände beträgt

$$\Delta E(k_{||}) = \frac{dE}{dk_{||}} \cdot \Delta k_{||}, \quad (2.74)$$

mit der Steigung $dE/dk_{||}$ der Dispersionskurve an der Stelle $k_{||}$ und $\Delta k_{||} \equiv \Delta k_{||}(\Delta\theta)$ in Abhängigkeit von der apparativen Winkelauflösung $\Delta\theta$.

Für den gemessenen Photoemissionsstrom der Energie E_{kin} in Richtung $k_{||}^{ex}$ aus Volumenzuständen erhält man durch Ersetzen der δ -Funktionen von Gleichung (2.27)

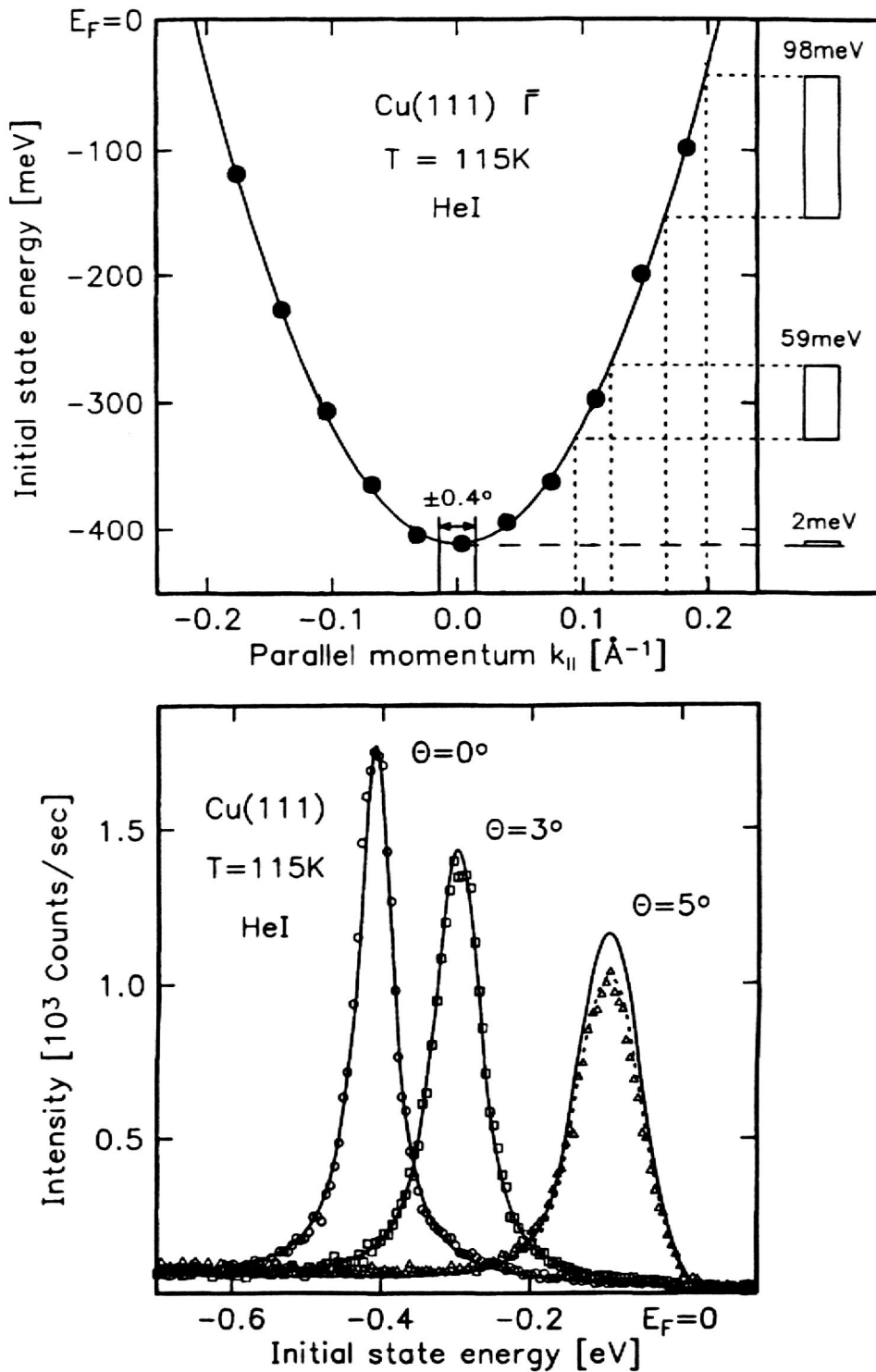


Abbildung 2.18 Oben: Dispersion des Shockley-artigen Bildladungszustandes von Cu(111) in $\bar{\Gamma}$ -Richtung. Experimentelle Daten sind als Kreise, eine parabolische Anpassung als durchgezogene Linie eingezeichnet. Gepunktete Linien zeigen die $k_{||}$ -Bereiche, die in nicht-senkrechter Emission zur Signalbreite beitragen. Unten: Energiespektren des Oberflächenzustandes, gemessen unter verschiedenen Emissionsrichtungen mit fester Winkelauflösung $\Delta\theta = \pm 0,4^\circ$. Experimentelle Daten sind als Punkte, Rechnungen nach (2.77) als durchgezogene Linien gezeichnet [Mat 98].

durch die Verteilungen (2.68) bis (2.72) und Aufteilung der Impulserhaltung $\delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G})$ in eine parallele und eine senkrechte Komponente folgenden Ausdruck

$$I_{ext}(E_{kin}, \mathbf{k}_{||}^{ex}) \propto \sum_{f,i,G} |M_{fi}|^2 \cdot f(E_i) \cdot \mathcal{A}_h(E_f - E_i - h\nu) \cdot \delta(\mathbf{k}_{f||} - \mathbf{k}_{i||} - \mathbf{G}_{||}) \cdot \mathcal{L}(k_{f,\perp} - k_{i,\perp} - G_{\perp}) \cdot \mathcal{D}_E(E_{kin} - E_f + \Phi) \cdot \mathcal{D}_k(\mathbf{k}_{||}^{ex} - \mathbf{k}_{f||} - \mathbf{G}'_{||}). \quad (2.75)$$

Mit Hilfe von $\mathbf{k}_{f||} = \mathbf{k}_{i||} + \mathbf{G}_{||}$ kann \mathcal{D}_k auch als Funktion von $\mathbf{k}_{i||}$ geschrieben werden. Weiter können die spektralen Funktionen \mathcal{D}'_E und \mathcal{A}_h durch Faltung zusammengefaßt werden. Bei kontinuierlichen Anfangs- und Endzustandsbändern $E_i(\mathbf{k}_i)$ und $E_f(\mathbf{k}_f)$ wird die Summe über die diskreten Zustände $|i\rangle, |f\rangle$ zu Integralen über $k_{f,\perp}, \mathbf{k}_{i||}$ und E_f

$$I_{ext}(E_{kin}, \mathbf{k}_{||}^{ex}) \propto \sum_{G,G'} \iiint |M_{fi}|^2 \cdot f(E_i) \cdot \mathcal{L}(k_{f,\perp} - k_{i,\perp} - G_{\perp}) \cdot (\mathcal{A}_h * \mathcal{D}_E)(E_{kin} + \Phi - h\nu - E_i) \cdot \mathcal{D}_k(\mathbf{k}_{||}^{ex} - \mathbf{k}_{i||} - \mathbf{G}_{||} - \mathbf{G}'_{||}) \cdot dk_{f,\perp} d\mathbf{k}_{i||} dE_i. \quad (2.76)$$

Für Emissionen aus Oberflächenzuständen ohne $\mathbf{k}_{||}$ -Dispersion entfällt die Integration über k_{\perp} . Unter Berücksichtigung der Dispersion $E_i(\mathbf{k}_{i||})$ des Anfangszustandes verbleibt schließlich die Integration über $\mathbf{k}_{i||}$.

$$I_{ext}(E_{kin}, \mathbf{k}_{||}^{ex}) \propto \sum_{G,G'} \int |M_{fi}|^2 f(E_i) \cdot (\mathcal{A}_h * \mathcal{D}_E)(E_{kin} + \Phi - h\nu - E_i(\mathbf{k}_{i||})) \cdot \mathcal{D}_k(\mathbf{k}_{||}^{ex} - \mathbf{k}_{i||} - \mathbf{G}_{||} - \mathbf{G}'_{||}) \cdot d\mathbf{k}_{i||}. \quad (2.77)$$

Mit diesen Formeln können bei bekannten Bandstrukturen $E_i(\mathbf{k}_i)$ und $E_f(\mathbf{k}_f)$, Matrixelement $|M_{fi}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2$, den Funktionen für Winkel- und Energieauflösung \mathcal{D}_k , \mathcal{D}'_E und $\Gamma_h(E_i)$, $\sigma_f(\mathbf{k}_f)$ und $\Gamma_{h\nu}$ Photoemissionsintensitäten errechnet werden. Tragen mehrere Anfangsbänder $E_i^j(\mathbf{k}_i)$ zur Photoemission bei, so muß zusätzlich über den Bandindex j summiert werden. Hilfreich ist die schon für Gleichung (2.28) gemachte Annahme, das Matrixelement sei innerhalb der Unbestimmtheit von k_{\perp} und der experimentellen Auflösung unabhängig von \mathbf{k} . Dann kann es vor das Integral gezogen werden und M_{fi} , Γ_h und σ_f werden somit zu experimentell bestimmbar Parametern.

Durch Analyse von PE-Spektren von Cu(111) in verschiedene Emissionsrichtungen mit Rechnungen nach Formel (2.76) zeigte Matzdorf [Mat 98], daß die Linienformen von Volumenband-Emissionen (bei Cu(111) 2 eV unter E_F und tiefer) fast ausschließlich von $\Gamma_h(E)$ und $\sigma_f(E)$ abhängen. Dies gilt nur für niedrig indizierte und ideale Oberflächen. Bei gestuften Oberflächen oder Kristalldefekten erzeugt die Streuung der transmittierten Elektronen an den Stufenkanten bzw. Defekten eine zusätzliche Verbreiterung der Signale.

2.6.3 Temperatureffekte

Bei steigender Temperatur hat die zunehmende Ortsunschärfe der Atomrümpfe einen Einfluß auf die elektronischen Energieniveaus. Weiterhin ändert sich – bedingt durch die Fermiverteilung – die Besetzung der vorhandenen Energieniveaus zu höheren Energien. Streuung durch Gitterschwingungen („Phononen“) wird durch Absorption bzw. Anregung eines Phonons bei der Photoanregung beschrieben. Zu berücksichtigen ist dabei nur der Beitrag des Phononimpulses \mathbf{q} zur Impulsbilanz

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} , \quad (2.78)$$

da bei diesen „indirekt“ genannten Photoübergängen der Energieübertrag durch Phononstreuung vernachlässigbar ist.

Durch Phononstreuung kann Photoelektronenintensität aus der gesamten Brillouinzone in den im Experiment beobachteten Endzustand gestreut werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zur Besetzung der Phononzustände. Genauso kann Intensität des Endzustandes aus der beobachteten Richtung herausgestreut werden. Das Verhältnis von indirekten zu direkten Übergängen ist durch den „Debye-Waller-Faktor“ gegeben [GMa 93]

$$I = I_0 \cdot e^{-2W} \quad \text{mit } 2W = \frac{3\hbar^2 |\Delta \mathbf{k}|^2}{M_A k_B \Theta_D} \left[\frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{\exp(x)-1} + \frac{1}{4} \right] . \quad (2.79)$$

Dabei ist $\hbar \Delta \mathbf{k}$ der Impulsbeitrag des Gitters zum Photoemissionsprozeß, M_A die Atommasse, k_B der Boltzmannfaktor und Θ_D die Debye-Temperatur für den Festkörper. Für hohe Kristalltemperaturen $T \gg \Theta_D$ kann $2W$ durch

$$2W = \frac{3\hbar^2 |\Delta \mathbf{k}|^2}{M_A k_B \Theta_D^2} \cdot T \quad (2.80)$$

angenähert werden. Unter Annahme einer isotropen Phononverteilung kann der gemessene Photostrom I durch die Summe eines Stroms aus direkten Übergängen I_{dir} und eines aus indirekten Anregungen I_{ind} geschrieben werden

$$I \propto e^{-2W} \cdot [I_{dir} + I_{ind} \cdot \sum_{\mathbf{q}} |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i|^2 \langle a_q^2 \rangle] , \quad (2.81)$$

wobei I_{dir} durch Gleichung (2.20) gegeben ist und der Strom aus indirekter Anregung durch

$$I_{ind}(E_f) \propto \sum_{f,i,G} |M_{fi}|^2 f(E_i) \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\nu \pm E_{Ph}) \cdot \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G} \pm \mathbf{q}) . \quad (2.82)$$

Die mittlere Schwingungsamplitude einer Phononmode wird für hohen Temperaturen durch

$$\langle a_q^2 \rangle = k_B T / (c^2 q^2 M_A) \quad (2.83)$$

beschrieben; c ist die Schallgeschwindigkeit. Dabei können die Schwingungsamplituden von Oberflächenatomen durch ihre besondere Randlage größer sein als diejenigen im Volumen.

Phononstreuung führt also in erster Linie zur Verringerung der maximalen Signalamplitude. Zusätzlich erscheint im Spektrum Signalintensität aus einem 3-dimensionalen Bereich um den \mathbf{k} -Punkt des direkten Übergangs $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$ herum. Da Phononen nach (2.83) mit dem kleinsten Wellenvektor \mathbf{q} die größte Amplitude besitzen, sind indirekte Übergänge mit dem kleinsten Impulsübertrag am wahrscheinlichsten. Dispergieren nun die Anfangs- oder Endzustände, so erscheint diese Signalintensität bei einer anderen Energie. Daraus resultiert eine Verbreiterung der gemessenen Energieverteilungskurve direkter Photoemissionsprozesse durch Überlagerung mit einem Spektrum aus indirekten Übergängen. Bei Raumtemperatur und Photonenergien unter 100 eV dominieren in den meisten Materialien direkte Übergänge.

2.7 Punktgruppensymmetrie in Festkörpern und Auswahlregeln

Die Übergangswahrscheinlichkeit für Dipolanregung – und damit die Signalintensität – zwischen zwei elektronischen Zuständen wird durch das Matrixelement des Dipoloperators $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ in „Fermis goldener Regel“ (Gleichung (2.17)) gegeben. Die Elektronenzustände im Kristall werden von Wellenfunktionen beschrieben (Abschnitt 2.3), denen gegenüber hochsymmetrischen Punkten oder Ebenen eine gewisse Symmetrie zugeordnet werden kann.

Das bestimmende totale Übergangsmatrixelement M_{ij} , ein Integral über den Anfangszustand $|i\rangle$, den koppelnden Dipoloperator $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ und den Endzustand $|f\rangle$, besitzt gerade Symmetrie, oder ist null [Hai 95]. Bei Übergängen entlang hochsymmetrischer Linien oder an hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone transformieren $|i\rangle$, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ und $|f\rangle$ wie die entsprechende Symmetriegruppe. Wenn ein bestimmter Übergang aus Symmetriegründen erlaubt ist, muß das direkte Produkt von Anfangszustand, Dipoloperator und Endzustand die Einheitsrepräsentation erhalten.

Speziell an Oberflächen ist oft von Interesse, ob ein Anfangszustand bezüglich einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Spiegelebene gerade oder ungerade ist. Befindet sich der Detektor in der Spiegelebene, so muß die ebene Welle des detektierten Endzustandes $|f\rangle$ im Kontinuum gerade sein, da anderenfalls seine Wellenfunktion an der Position des Detektors einen Knoten hätte. Da das totale Matrixelement wie oben erwähnt gerade Symmetrie besitzen muß, entscheidet der Dipoloperator $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$, ob der Anfangszustand eines detektierten Elektrons gerade oder ungerade ist. $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ist gerader Parität, wenn der Polarisationsvektor \mathbf{A} parallel zur Spiegelebene steht, und ungerade, falls \mathbf{A} senkrecht dazu steht. So ergibt sich nur dann ein Matrixelement ungleich null, wenn entweder \mathbf{A} senkrecht und $|i\rangle$ ungerade, oder \mathbf{A} parallel und $|i\rangle$ gerade ist.

Ist also in der elektrischen Dipolnäherung ein optischer Übergang erlaubt, so muß das totale Matrixelement symmetrisch zur Spiegelebene sein. Das bedeutet, daß der Anfangszustand die Symmetrie des Dipoloperators $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ hat, sofern das Dipolmoment $\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle$ nicht verschwindet. Liegt das Vektorpotential \mathbf{A} in der Spiegelebene (p-polarisiert), dann muß der Anfangszustand symmetrisch, (= gerade) sein, liegt \mathbf{A} senkrecht zur Spiegelebene, (s-polarisiert), so muß der Anfangszustand antisymmetrisch (= ungerade) sein.

Sogenannte „nichtrelativistische Auswahlregeln“ für direkte Interbandübergänge sind für die Spezialfälle Normalemission und Emission in einer bestimmten Spiegelebene der Oberfläche bekannt und veröffentlicht (Tabelle 2.1) [Her 77, EHi 80, Hüf 96]. „Relativistische Auswahlregeln“ berücksichtigen zusätzlich die Effekte von Spin-Bahn-Kopplung und existieren nur für den Fall der Normalemission (Tabelle 2.2) [BBN 79, BNW 81]. Strenggenommen findet immer Spin-Bahn-Kopplung statt, so daß die nicht-

Repräsentation Anfangszustand	Repräsentation Endzustand				Repräsentation von $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$
	Λ_1	Λ_3			
Λ_1	\parallel	\perp			\parallel : Λ_1
Λ_3	\perp	\parallel, \perp			\perp : Λ_3
	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4	
Σ_1	\parallel	\dots	X	Y	\parallel : Σ_1
Σ_2	\dots	\parallel	Y	X	X: Σ_3
Σ_3	X	Y	\parallel	\dots	Y: Σ_4
Σ_4	Y	X	\dots	\parallel	
	Δ_1	Δ_5	Δ_2'		
Δ_1	\parallel	\perp	\dots		
Δ_2	\dots	\perp	\dots		
Δ_2'	\dots	\perp	\parallel		
Δ_5	\perp	\parallel	\perp		

Tabelle 2.1: Nichtrelativistische Dipol-Auswahlregeln für Übergänge entlang hochsymmetrischer Linien der fcc-Kristallstruktur und Emission in einer Spiegelebene. \parallel steht für \mathbf{A} parallel, \perp für \mathbf{A} normal zur Symmetrielinie. Für $[110]$ -Emission bedeuten X und Y, daß $\mathbf{A} \perp$ zur Emissionsrichtung steht, und zwar in $[001]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung [Hüf 96, Her 77].

relativistischen Auswahlregeln nicht gelten. Doch für Metalle wie Cu und Ag, wo relativistische Effekte zu vernachlässigen sind, geben sie den dominanten Anteil zu den Photoelektronenspektren.

Diese Betrachtungen und Anwendung der Gruppentheorie führen zu den nichtrelativistischen Auswahlregeln für Spiegelebenenemission in Tabelle 2.1 und für Normalemission in relativistischer und nichtrelativistischer Notation in Tabelle 2.2.

Im folgenden werden die nichtrelativistische Auswahlregeln für Emission eines fcc-Kristallgitters betrachtet. Die Bedeutung der kristallographischen Punkte und Linien sind Abbildung 2.4 zu entnehmen.

In Normalemission entlang der drei prinzipiellen Raumrichtungen $[001]$ (Δ -Linie), $[110]$ (Σ -Linie) und $[111]$ (Λ -Linie) muß der Endzustand bei optischer Anregung total-symmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen entlang der Oberflächennormalen sein, da seine Wellenfunktion sonst einen Knoten am Ort des Detektors hätte. Das bedeutet je nach Oberfläche, daß nur die Anregung in einen Δ_1 -, Σ_1 - beziehungsweise Λ_1 -symmetrischen Zustand möglich ist. Die Indizes entsprechen den Bezeichnungen des jeweiligen Bandes, in dem der Zustand liegt.

Im generelleren Fall der Emission in einer bestimmten Spiegelebene sind die Ziel-Bloch-zustände gerade bezüglich der Symmetrioperation dieser Spiegelebene.

Eine Photoemissionsmessung findet sehr oft entlang der (110)-Spiegelebene statt, egal welche Symmetrie die Kristalloberfläche besitzt, denn sie enthält die drei Hauptsymmetrielinien Δ , Σ und Λ . Bei den vorliegenden Experimenten wurde die Photoemission in (111)-Richtung gemessen. Bei dieser Oberfläche entspricht die (110)-Spiegelebene der $\overline{\Gamma M}$ -Richtung.

Die angegebenen Auswahlregeln reichen nicht aus, die Polarisationsabhängigkeit eines Überganges vollständig zu beschreiben. Für einen Übergang von Λ_3 nach Λ_1 zum Beispiel ist nach Tabelle 2.1 ein Polarisationsvektor \mathbf{A} in der Ebene senkrecht zur Symmetrielinie Λ erforderlich, doch die genaue Ausrichtung ist dadurch nicht festgelegt. Diese kann nur durch eine Berechnung des Übergangsmatrixelementes $\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle$ ermittelt werden.

Fläche / Symmetrie	Irreduzible Repräsentationen	Repräsentation des Endzustandes	Polarisationsrichtung
(111) C_{3v}	NR:	Λ_1	Λ_1
		Λ_3	Λ_3
	R:	$\Lambda_{6(1,3)}$	$\Lambda_{6(1)}$
		$\Lambda_{4,5(3)}$	$\Lambda_{4,5(3)}$
(110) C_{2v}	NR:	Σ_1	Σ_1
		Σ_2	Σ_2
	R:	Σ_3	Σ_3
		Σ_4	Σ_4
		$\Sigma_{5(1,2,3,4)}$	$\Sigma_{5(1)}$
(001) C_{4v}	NR:	Δ_1	Δ_1
		Δ_2	Δ_2
		$\Delta_{2'}$	$\Delta_{2'}$
		Δ_5	Δ_5
	R:	$\Delta_{6(1,5)}$	Δ_6
		$\Delta_{7(2,2',5)}$	$\Delta_{7(2,2',5)}$

Tabelle 2.2: Dipol-Auswahlregeln für direkte Interbandübergänge der Oberfläche eines fcc-Kristalls, beobachtet in Normalemission. Die irreduziblen Repräsentationen von Anfangs- und Endzustand sind in Einzel- (NR: nichtrelativistischer Fall) und Doppelgruppenschreibweise (R: relativistischer Fall) tabelliert. Für jede Fläche ist die erlaubte Polarisationsrichtung des Vektorpotentials gegeben, wobei z senkrecht auf der Oberfläche und x, y in der Oberfläche liegen [Hüf 96].

3 Versuchsaufbau und Meßprinzip

Die für die vorgestellten Experimente benutzte Apparatur besteht aus einem Lasersystem als Lichtquelle und einer selbstgebauten Standard-UHV-Apparatur, die in Präparations- und Meßkammer aufgeteilt ist.

3.1 Das Lasersystem

Zur Anregung der Photoelektronen wurde eine Nd:YLF-Laser Oszillator-Verstärker Kombination benutzt. Sie besteht aus einem modenkoppelten Oszillator (76 MHz) und einem regenerativen Verstärker (1 kHz). Das Lasersystem emittiert Laserstrahlung der Wellenlänge von $\lambda = (1053,50 \pm 0,094)$ nm von 70 ps Dauer und etwa 2,5 mJ Pulsenergie bei einer Folgefrequenz von 1 kHz. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf die Ausbreitung im Vakuum.

Die zur Photoemission benötigten höheren Photonenergien werden bis auf eine Ausnahme durch Frequenzmischung in nichtlinearen Kristallen generiert (Abbildung 3.1). Durch Frequenzverdopplung der infraroten Fundamentalstrahlung in einem Lithiumborat-Kristall (LiBO_3) entsteht Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 526,75$ nm mit einer Pulsenergie von bis zu 1,2 mJ. Durch nachfolgende Summenfrequenzmischung dieser

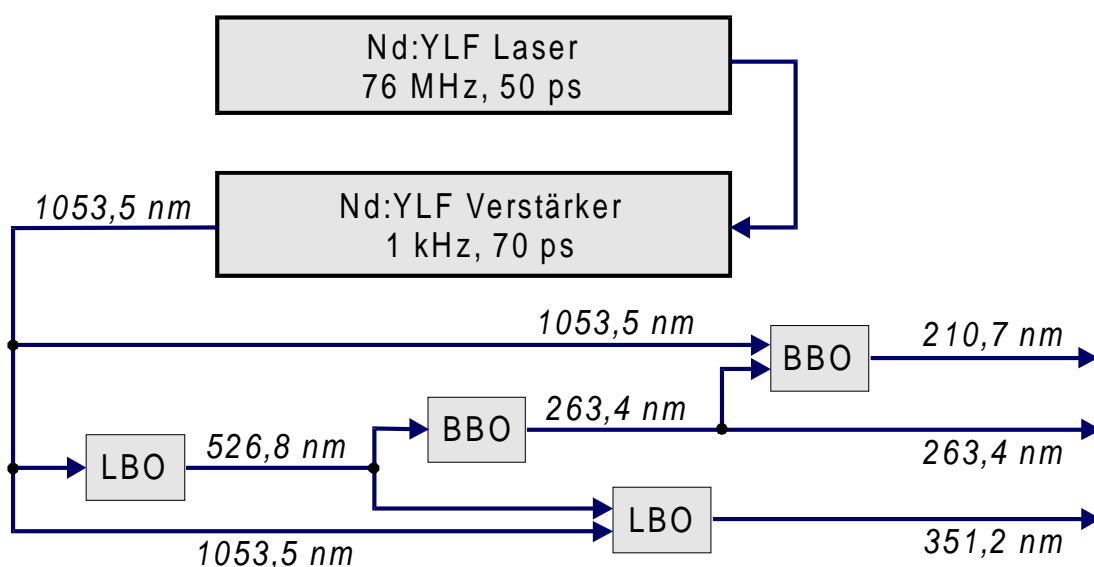


Abbildung 3.1: Erzeugung der verwendeten harmonischen Wellenlängen.

Strahlung mit der fundamentalen Infrarotstrahlung in einem weiteren LiBO_3 -Kristall wird linear polarisierte UV-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 351,17 \text{ nm}$ erzeugt. Die gemessene Linienbreite dieser Strahlung beträgt $0,50 \text{ cm}^{-1}$. Die Pulsenergie beträgt bei einer Pulsdauer von 40 ps bis zu 350 μJ . Durch weitere Frequenzverdopplung der 526 nm Wellenlänge in einem $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_3$ -Kristall wird UV-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 263,38 \text{ nm}$ bei einer Pulsenergie bis zu 250 μJ und einer Pulsdauer von 35 ps erzeugt.

Die 263 nm und 351 nm-Strahlung wurden für die 2-PPE-Spektroskopie benutzt. Durch Fokussierung mit einer Quarzlinse ($f = 500 \text{ mm}$) hat der UV-Strahl am Ort der Probe einen Durchmesser von 100 μm . Der durch einen UV-Polarisator parallel oder senkrecht zur Einfallsebene des Lichts polarisierte UV-Strahl fällt unter einem Winkel von 60° zur Oberflächennormalen auf die Probe und erzeugt dort einen elliptischen Fleck der Fläche $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Um Raumladungsverbreiterungen der zu beobachtenden Signale zu vermeiden, wird die Probe bei 2-Photon-Anregung mit Pulsenergien von kleiner als 4 μJ angeregt. Das führt zu einer angewendeten Energiedichte von weniger als 25 mJ/cm^2 und je nach Impulsdauer zu den Bestrahlungsintensitäten von $7,1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ für die 263 nm und $6,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ für die 351 nm-Strahlung. Unter diesen Bedingungen werden durchschnittlich 0,2 Elektronen pro Laserimpuls nachgewiesen.

Durch Summenfrequenzmischung der 263 nm Wellenlänge mit der Fundamentalstrahlung in einem weiteren $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_3$ -Kristall wird eine weitere benutzte Strahlung mit $\lambda = 210,70 \text{ nm}$ bei einer Pulsenergie von 10 μJ , der Pulsdauer von 31 ps erzeugt. Die Linienbreite wurde hier zu $0,64 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Photonenergie dieser Strahlung reicht aus, um Elektronen des Nickel-Kristalls durch Absorption eines Photons ins Vakuum zu emittieren. Da die 1-PPE ein hocheffizienter Prozeß ist, muß die 211 nm-Strahlung um mehrere Größenordnungen abgeschwächt werden.

Die kürzeste verwendete Wellenlänge ist die 9. Harmonische der Fundamentalstrahlung mit $\lambda = 117,60 \text{ nm}$. Diese VUV-Strahlung wird erzeugt, indem die 351 nm-Strahlung durch Fokussierung in einer Xenon-Gaszelle verdreifacht wird. Die Frequenzvervielfachung in Edelgasen ist in Referenz [KHZ 96, KZa 98] näher beschrieben. Aufgrund der

Wellenlänge λ	Wellenzahl $\tilde{\nu}$	Photonenergie $h\nu$	Pulsenergie P	Pulsdauer τ
1053,50 nm	9492,2 cm^{-1}	1,177 eV	2,5 mJ	70 ps
526,75 nm	18984,3 cm^{-1}	2,354 eV	1,2 mJ	60 ps
351,17 nm	28476,5 cm^{-1}	3,531 eV	350 μJ	40 ps
263,38 nm	37968,7 cm^{-1}	4,707 eV	250 μJ	35 ps
210,70 nm	47460,2 cm^{-1}	5,884 eV	10 μJ	31 ps
117,06 nm	85428,7 cm^{-1}	10,592 eV	$4,5 \cdot 10^4 \text{ Phot.}$	23 ps ^{*)}

Tabelle 3.1: erzeugte Wellenlängen mit den zugehörigen Photonenergien und erreichten Pulsenergien. (^{)} Pulsdauer kann aufgrund der kurzen Wellenlänge nicht gemessen werden. Daher wurde der berechnete Wert angegeben.)*

starken Absorption dieser Wellenlänge in Atmosphäre und Quarzfenstern wird die Gaszelle direkt an der Vakuumkammer angeflanscht und die Strahlung direkt durch eine zum Vakuum abdichtende LiF-Linse der Brennweite $f = 300$ mm auf die Probe fokussiert. Tabelle 3.1 faßt die erzeugten Strahlungen zusammen.

3.2 Vakuumkammer

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuum-Apperatur bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Sie besteht aus zwei getrennten, übereinander angeordneten Kammern (siehe Abbildung 3.2). In der oberen, der Präparationskammer, stehen neben diversen Gaseinlässen eine Argon Sputter-Ionenkanone und ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung. Zur Charakterisierung der Probenoberfläche wird eine 4-Gitter-LEED-Optik mit eingebautem Gegenfeldanalysator (AES) eingesetzt. Die Kammern werden durch zwei getrennte Turbomolekularpumpe und einer gemeinsamen Drehschieber-Vorpumpe evakuiert. Die Meßkammer wird zusätzlich von einer selbstgebauten Titan-Verdampferpumpe gepumpt. Die Kammern können durch ein UHV-Schiebeventil voneinander getrennt werden, um die Meßkammer während der Probenpräparation sauber zu halten.

In der Meßebeine liegt das Elektronenspektrometer, ein Sichtfenster (150 mm) sowie verschiedene Ein- und Austrittsfenster für die Laserstrahlung. Die Meßkammer wird durch einen internen 0,5 mm dicken μ -Metall-Käfig gegen äußere Magnetfelder abgeschirmt (Abbildung 3.3).

3.3 Probenhalter und Probenpräparation

Der Nickelkristall ist auf durch eine Molybdän-Platte auf einem Manipulatorkopf montiert, der eine Drehung der Probe um den Azimuth und Polarwinkel zuläßt. Die Probe kann mit flüssigem Stickstoff über eine Kupferlitze bis auf 120 K gekühlt werden. Eine eingebauten Widerstandsheizung aus Wolfram-Iridium Draht erlaubt das Aufheizen bis 1150 K.

Um eine reine einkristalline Ni(111) Oberfläche zu erhalten, wurde der Probenkristall verschiedenen Reinigungszyklen unterworfen. Verunreinigungen von Schwefel-Restkonzentrationen wurden durch abwechselndes Sputtern mit Ar^+ -Ionen und Heizen bis 1050 K verdünnt. Das Aufheizen dient dem Ausheilen der Oberfläche von Kristallfehlern. Zur Entfernung von Kohlenstoff wurde der Kristall vor dem Sputtern in Sauerstoffatmosphäre bei 850 K getempert. Vor Messungen wurde der Ar^+ -Ionen Strahl abschließend mit immer kleinerer Ionen-Stromstärke betrieben, und die Heizzeiten wurden verkürzt, um Kristallfehler an der Oberfläche auszuheilen. Die Qualität der Probenoberfläche wurde durch AES und LEED kontrolliert (Abbildungen 4.1 und 4.2 in [Jab 96]).

Nach jeder Auger- bzw. LEED-Messung wurde ein weiterer Sputter-Heiz-Präparationszyklus durchgeführt.

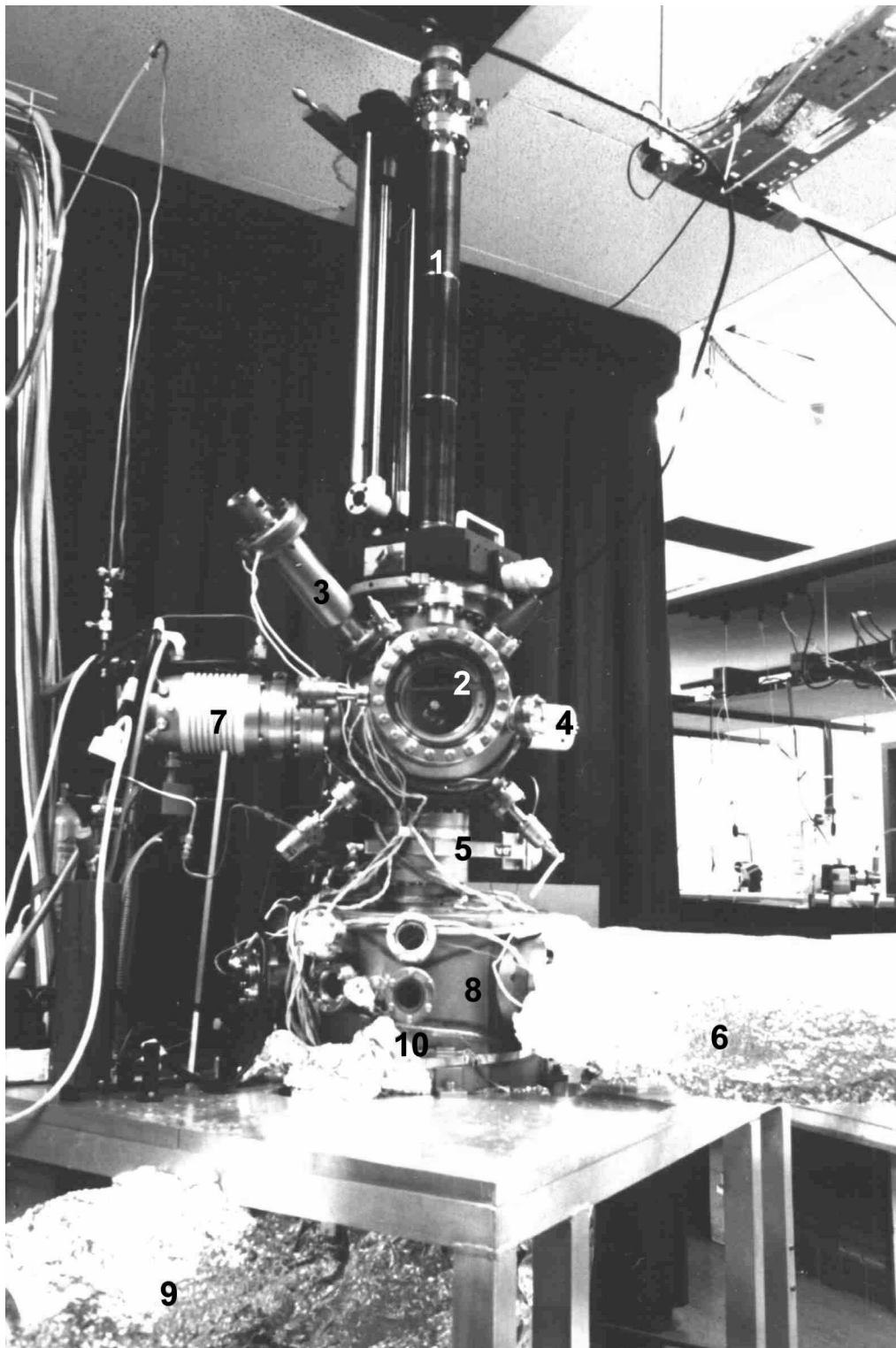


Abbildung 3.2: UHV-Apparatur[Jab 96]. 1 Kristall-Manipulator, 2 LEED/AES-Optik, 3 Massenspektrometer, 4 Sputtergun, 5 Schiebeventil zwischen Präparations- und Meßkammer, 6 Flugzeitelektronenspektrometer, 7 obere Turbomolekularpumpe, 8 Meßkammer, 9 Titanverdampferpumpe, 10 Laserein- bzw. austrittsfenster (LiF).

3.3.1 Elektronenspektrometer

Zur Energieanalyse der Photoelektronen wurde ein selbstgebautes Flugzeitspektrometer eingesetzt. Dieses Elektronenspektrometer bietet gegenüber anderen Spektrometerarten den Vorteil der gleichzeitigen Aufnahme von Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energien. Die dazu nötige Probenanregung mit Impulsdauern im Bereich von Piko-sekunden wurde bereits oben beschrieben. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, durch Einsatz von Elektronenspiegeln das Elektronensignal eines großen Raumwinkelbereiches zu erfassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Reflektoren entwickelt, gebaut und getestet, die auch zur Sammlung der Emissionen von Festkörperoberflächen geeignet sind. Eine Zusammenfassung ist in Anhang A beschrieben.

3.3.2 Flugstrecke und Detektor

Das Flugzeitelektronenspektrometer (TOF) hat eine Länge von 879 mm und besitzt eine sehr gute Energieauflösung (siehe Abschnitt 3.3.4) bei einer Elektronen Nachweisempfindlichkeit von nahezu eins. Es ist wie die Meßkammer durch eine Lage μ -Metall abgeschirmt, so daß die Flugstrecke im Bereich der Elektronenemission insgesamt zweifach gegen äußere Magnetfelder abgeschirmt ist (Abbildung 3.3). Aus der Flugstreckenlänge und der aktiven Detektorfläche ergibt sich ein detektierbarer Winkelbereich von $\pm 1,3^\circ$ bezüglich der optischen Achse, was etwa 0,2 % des Halbraumes entspricht.

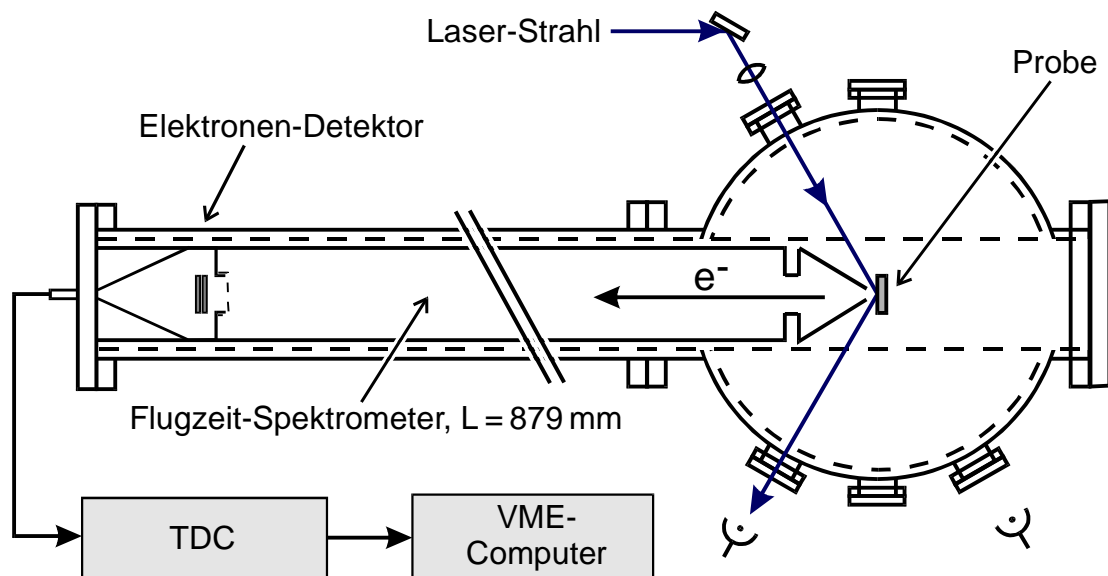


Abbildung 3.3: Schnitt durch die Meßebe der Vakuumkammer mit Strahleintritts- und -austrittsfenster, Flugzeitspektrometer und Detektor sowie der μ -Metall-Abschirmung (gestrichelt). Es schließt sich die Signalerfassung und -aufnahme an. Dem Spektrometer gegenüber ist zur Kontrolle der Probenmanipulation am Ort der Photoemission ein Sichtfenster mit 150 mm Durchmesser montiert.

Das gesamte Spektrometer besteht aus Kupferbauteilen. Da vor allen Dingen langsame Elektronen detektiert werden sollen, wurde es zur Verhinderung von elektrischen Kontaktspannungen innen vollständig graphitiert. Durch den Einbau eines Trichters auf der Flugstreckenöffnung fällt ein eventuell anliegendes elektrische Feld zwischen Probe und Flugstrecke sehr schnell vor der Probe auf nahezu 0 ab (auf 1 % innerhalb von 20 mm). Dies garantiert eine weitestgehend feldfreie Flugstrecke und vereinfacht damit die Auswertung der Flugzeitspektren.

Der Elektronendetektor besteht aus einer Reihenschaltung zweier Mikrokanalplatten (MCPs) mit einem effektiven Durchmesser von 40 mm. Es schließt sich eine Kupferanode mit einer nach Beck [Bec 76] vakuumseitig angepaßten Impedanz von $50\ \Omega$ an, um eine reflexionsfreie Ankopplung an die nachfolgende Signalaufnahme in $50\ \Omega$ -Technik zu gewährleisten. Elektronen, die durch das Abschirmnetz des Detektors treten, werden mit 200 V auf die erste MCP vorbeschleunigt. Die beiden MCPs werden mit Verstärkungsspannungen von jeweils 800 bis 1000 V betrieben, so daß sich eine Gesamtverstärkung der Elektronensignale um den Faktor 10^6 bis 10^7 ergibt [Ham 91]. Die Kopplung zwischen der Hochspannungsseite der MCPs und der Anode geschieht kapazitiv ($C = 260\ \text{pF}$).

Zwischen Detektor und Signalverarbeitung werden die Signale durch einen zweistufigen linearen HF-Verstärker des Typs „8447F OPT H64“ verstärkt. Durch diese Anordnung lassen sich sowohl alle erzeugten Photoelektronen mit Energien zwischen 0 und 11 eV, als auch die Photonen aller benutzten Wellenlängen nachweisen.

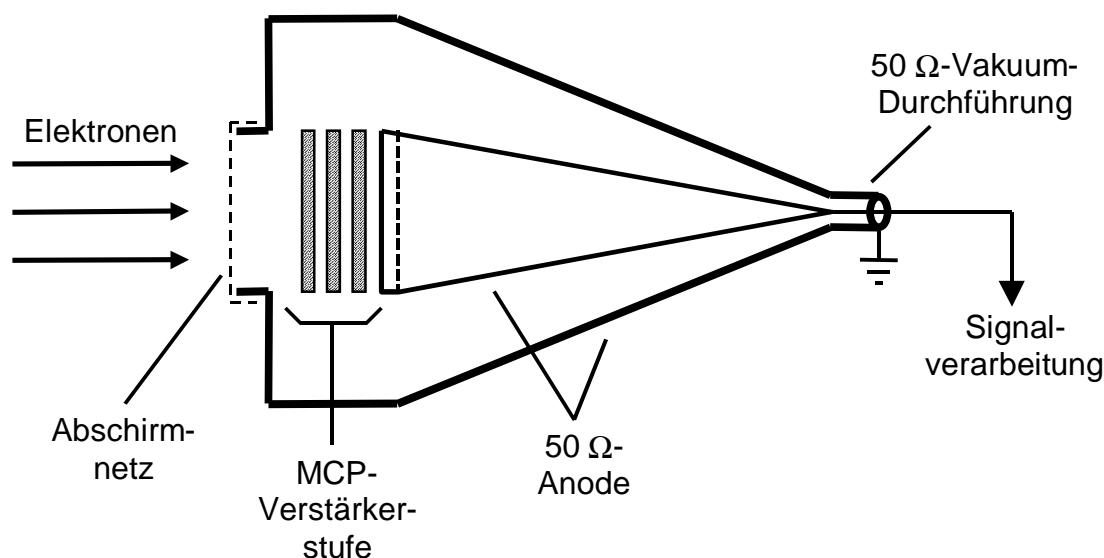


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Elektronendetektors

3.3.3 Meßwerterfassung

Zur Signalaufnahme wurde ein Digitaloszilloskop (Tektronix 540, 500 MHz, 1 GSample) bzw. ein Time-to-Digital-Converter (LeCroy TDC 1176, 1 ns) mit vorgeschaltetem Diskriminator benutzt.

Das Oszilloskop besitzt eine GPIB-Schnittstelle, über die sowohl die aktuellen Einstellungen von Zeit- und Signalachse, Zeitverzögerung und Meßmodus, als auch die aufgenommenen Daten ausgelesen werden. Es wird durch einen Personal Computer gesteuert, der auch die Aufsummierung und Speicherung der Spektren übernimmt. Um trotz des langsamen Auslesevorgangs (ca. 0,3 s pro Übertragung) via GPIB möglichst hohe Signalaraten aufzunehmen, wird das Oszilloskop in einem „Overlay“-Modus betrieben, in dem die Elektronenemission von 5 bis 25 Laseranregungen in einer Meßserie übereinandergelegt und dann ausgelesen werden. Dabei muß sichergestellt werden, daß nicht mehr als ein Ereignis pro Kanal stattfindet. Dies begrenzt die Anzahl der Einzelspektren, die noch sinnvoll in einer Serie übereinandergelegt werden können, da übereinanderfallende Ereignisse nur als einzelnes Ereignis interpretiert werden.

In diesem Meßmodus wird die Wahrscheinlichkeit n gemessen, zu einer bestimmten Flugzeit ein oder mehrere Elektronen zu detektieren. In den Flugzeitspektren wird aber der Erwartungswert Λ der Anzahl Elektronen pro Meßserie aufgetragen, die zu einer bestimmten Zeit am Detektor ankommen. Es gilt

$$n = 1 - e^{-\Lambda}. \quad (3.1)$$

Werden nun n Elektronen innerhalb von N Einzelspektren in einem Zeitkanal detektiert, so beträgt der Korrekturfaktor demnach

$$\frac{\Lambda}{n} = 1 + \log \frac{N}{N - n}. \quad (3.2)$$

Alle aufgenommenen und später gezeigten Spektren wurden mit Hilfe von Gleichung (3.2) korrigiert.

Der TDC mißt und speichert die verstrichene Zeit zwischen Laserimpuls-Trigger und Meßereignis mit der Genauigkeit von 1 ns. Der vorgeschaltete Diskriminator wandelt dafür das Elektronensignal und den TTL-Impuls des Laser-Triggers in die für den TDC benötigten differentiellen ECL-Pulse um (ECL = „Emitter Coupled Logic“). Die gespeicherten Zeiten werden durch einen VME-Bus-Computer (ELTEC) verarbeitet, der über seinen Bus direkten Zugriff auf die Register und Daten des TDC hat. Aufgrund des parallelen Speicherzugriffs von TDC- und CPU-Karte kann mit diesem System bei 1 kHz Folgefrequenz der Anregungsimpulse und durchschnittlich 0,2 Detektionsereignissen pro Impuls über 99 % aller detektierten Elektronen aufgenommen werden.

3.3.4 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers wird durch die Einzelkomponenten Flugstrecke, Detektor und Signalaufnahme bestimmt. Zur Bestimmung der zeitlichen Auflösung des Systems aus Detektor und Digitaloszilloskop wurde zunächst der Einfluß der Flugstrecke auf das Signal ausgeschaltet, indem Pikosekunden-Lichtimpulse als Signalquelle genutzt und das Ergebnis mit dem Referenzsignal einer Photodiode ($\tau = 1$ ps) verglichen wurde. Abbildung 3.5 zeigt links das mit der Photodiode aufgenommene Photonensignal und rechts das Photonensignal des 50 Ω -Detektors. Die um nur 6 % größere Signalbreite des 50 Ω -Detektors läßt darauf schließen, daß die Zeitauflösung des Flugzeitspektrometers durch die analoge Bandbreite des verwendeten Oszilloskops von 500 MHz und nicht durch den Elektronendetektor begrenzt wird.

Das ab 1995 eingesetzte TDC-System mit 1 ns Zeitauflösung bildet das Signal eines einzelnen Elektrons in zwei Kanäle ab (entspricht $\Delta t = 2$ ns). Da es im Gegensatz zum analogen System nicht auf eine höhere Abtastrate einstellbar ist, bedeutet dies eine tatsächliche Detektorauflösung von 1 bis 2 ns.

Zur Bestimmung des Gesamtauflösungsvermögens der Signalerfassung wurde Xe-Gas durch einen Drei-Photonen-Prozeß mit der Wellenlänge $\lambda = 263$ nm ($h\nu = 4,7$ eV) Strahlung ionisiert. Die Pulsdauer beträgt 35 ps. Die Elektronen aus dem atomar scharfen Xe $5s^2 5p^6 {}^2P_{3/2}$ -Zustand mit der Bindungsenergie von $E_B = 12,130$ eV werden

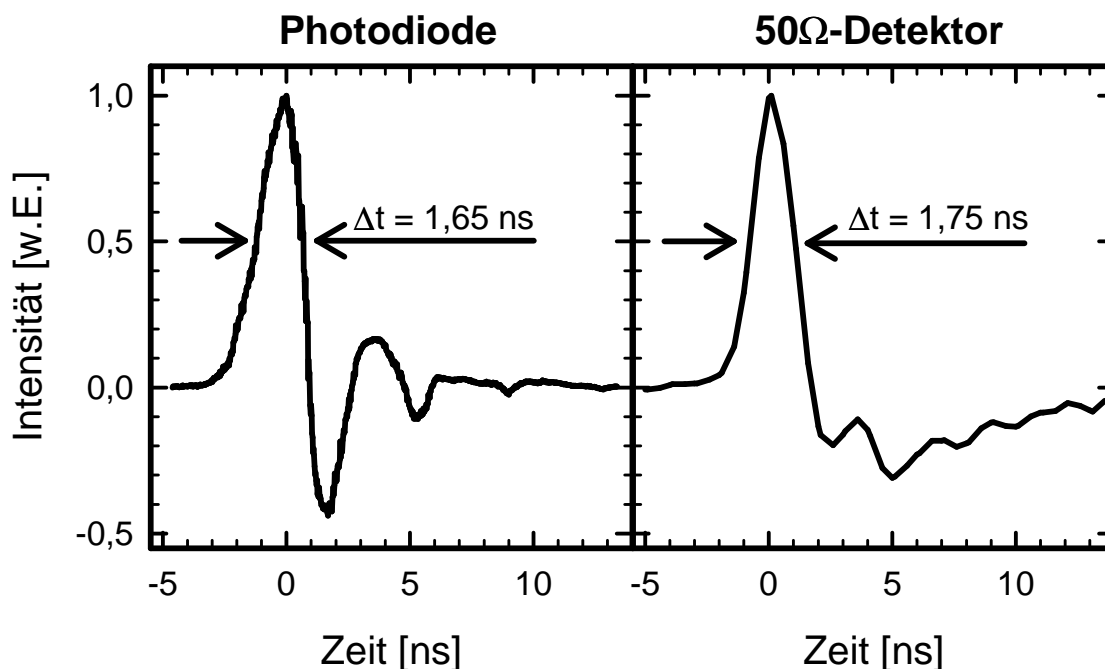


Abbildung 3.5: Photonensignal, aufgenommen mit unterschiedlichen Detektoren. Links durch Photodiode ($\tau = 1$ ps) mit zeitlicher Abtastrate von 0,02 ns, rechts durch 50 Ω -Elektronendetektor mit einer Abtastrate von 0,5 ns. Beide wurden durch ein Tektronix Digitaloszilloskop mit 500 MHz analoger Bandbreite aufgenommen ($\cong \Delta t = 2$ ns).

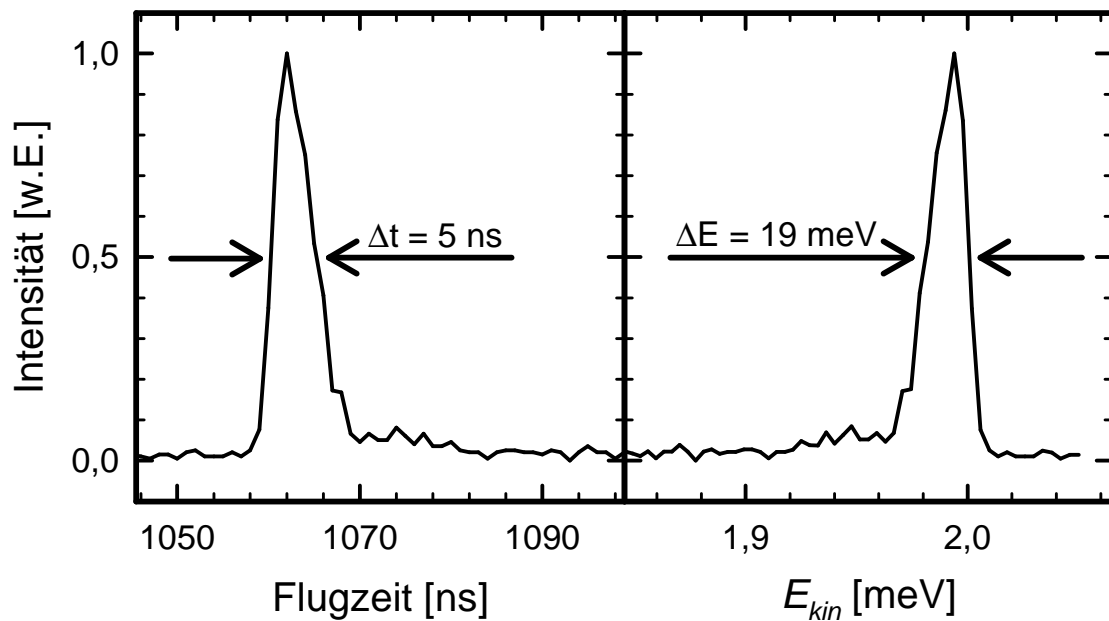


Abbildung 3.6: Drei-Photonen-Ionisation von Xe mit 263 nm-Strahlung. Dargestellt ist das gemessene Flugzeitsignal (Zeitbild links) und das Ergebnis der Transformation in das Energiebild (siehe Abschnitt 3.4.1). Die Linienbreite beträgt im Zeitbild 5 ns, im Energiebild $\Delta E = 19 \text{ meV}$.

mit der kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 3 \cdot h\nu - E_B = 1,994 \text{ eV}$ nachgewiesen (Abbildung 3.6 rechts). Das gemittelte Signal des Flugzeitspektrometers hat eine zeitliche Breite von 5 ns.

Nach Abzug der Auflösung der Signalaufnahme ergibt sich für die zeitliche Auflösung der Flugstrecke $\Delta t = 4,7 \text{ ns}$. Wie in Abschnitt 3.4.1 noch erläutert wird, ist die Energieauflösung eines Flugzeitspektrometers energieabhängig. Nach Gleichung (3.7) ergibt sich daraus für das gesamte Spektrometer eine Energieauflösung von 19 meV bei $E_{\text{kin}} = 1,994 \text{ eV}$.

Nimmt man eine konstante Zeitauflösung von 5 ns für das Spektrometer an, so erhält man nach Gleichung (3.7) die in Abbildung 3.7 gezeigte Abhängigkeit von der gemessenen kinetischen Energie. Der bei $E_{\text{kin}} = 1 \text{ eV}$ eingezeichnete Meßpunkt stellt die Messungen der angegebenen Xe-Resonanz dar, die durch eine abbremssende Spannung zu niedriger Energie verschoben wurde.

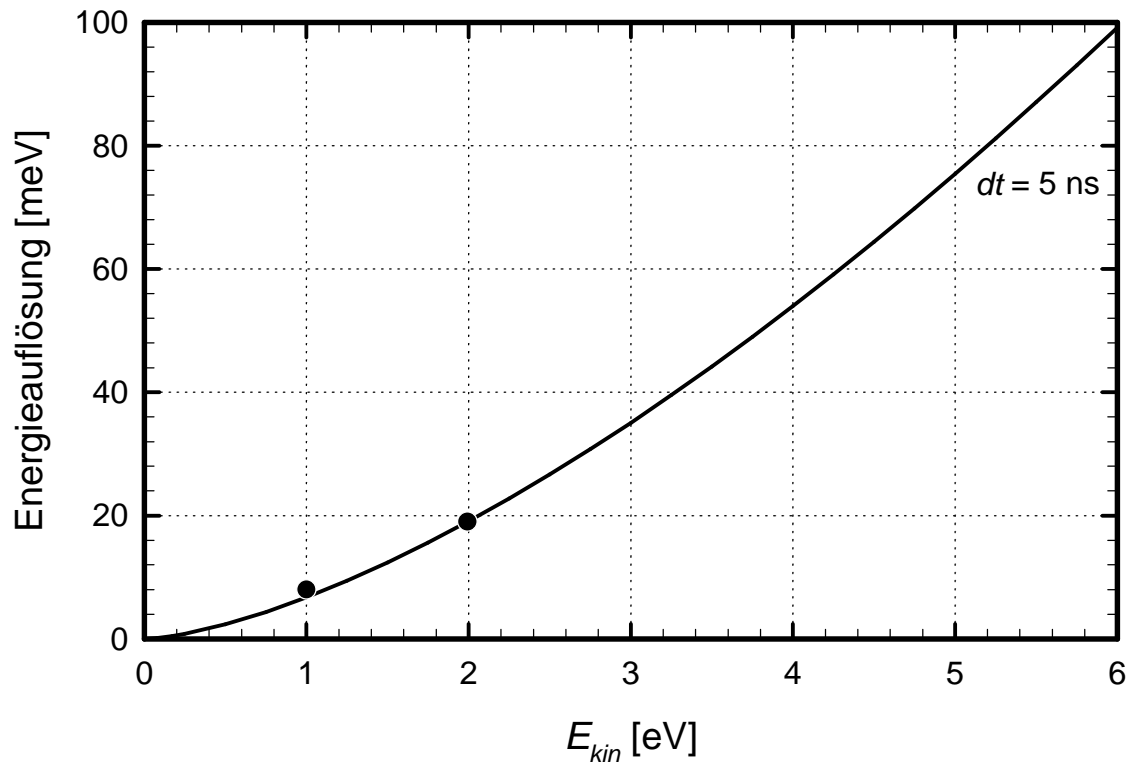


Abbildung 3.7: Spektrometer-Auflösungsvermögen für konstante Zeitauflösung in Abhängigkeit der detektierten kinetischen Energie nach $dE = (8 \cdot E_{kin}^3 / m_e)^{1/2} \cdot dt / L$ (siehe folgenden Abschnitt 3.4.1). Die Meßpunkte stammen aus 3-PPE von neutralen Xe-Atomen.

3.4 Auswertung von Flugzeitspektren

3.4.1 Energietransformation

Bei der Flugzeitspektroskopie erhält man Intensitätsspektren in Abhängigkeit von der Flugzeit $I(t)$. Unter der Annahme einer feldfreien Flugstrecke transformieren sich die Flugzeiten nach

$$E(t) = \frac{m_e}{2} \frac{L^2}{t^2} \quad (3.3)$$

in die zugehörige kinetische Energie. Dabei ist m_e die Elektronenmasse, L die Länge der feldfreien Flugstrecke und t die dazu benötigte Flugzeit.

Da $E(t)$ nicht proportional von t abhängt, führen gleiche Zeitintervalle Δt nach (3.3) nicht zu gleichen Energieintervallen ΔE . Da der gemessene Elektronenfluß $I(t) dt$ auch im Energiebild erhalten bleiben muß, gilt

$$\begin{aligned}
I(t)dt &= I(E)dE \\
\Rightarrow I(E) &= I(t) \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)^{-1}.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Mit Gleichung (3.3) folgt

$$\frac{dE(t)}{dt} = -\frac{m_e L^2}{t^3}. \tag{3.5}$$

Zusammen mit Gleichung (3.4) ergibt sich unter Vernachlässigung des Minuszeichens für die Transformation der Signalintensitäten:

$$I(E) = I(t) \cdot \frac{t^3}{m_e L^2}. \tag{3.6}$$

Die Zeitauflösung ist durch die analoge Bandbreite dt des Signalaufnahmesystems (einschließlich Detektor) begrenzt. Die daraus resultierende Energieauflösung beträgt dann

$$dE = dt \cdot \frac{m_e L^2}{t^3}. \tag{3.7}$$

Durch potenzieren der Gleichung (3.3) mit $3/2$ und einsetzen in (3.7) lässt sich die Energieauflösung in Abhängigkeit der Elektronenenergie ausdrücken

$$dE = \frac{dt}{L} \sqrt{\frac{8E^3(t)}{m_e}}. \tag{3.8}$$

Daraus resultiert ein Auflösungsvermögen dE/E von

$$\frac{dE}{E} = \frac{dt}{L} \sqrt{\frac{8E(t)}{m_e}}, \tag{3.9}$$

das insbesondere von der kinetischen Energie $E(t)$ und der Länge der Flugstrecke L abhängig ist.

3.4.2 Kontaktpotential

Ein existierendes Kontaktpotential zwischen der Ni(111)-Probe und dem Flugrohr aus graphitisiertem Kupfer wird in der vorliegenden Arbeit nicht, wie sonst üblich, durch eine Gegenspannung kompensiert. Statt dessen wird der Nickel-Kristall elektrisch mit der Flugstrecke kurzgeschlossen, wodurch ihre Fermi-Energien auf gleichem Niveau liegen (vergleiche dazu Abbildung 2.1). Aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten des Nickels und des Flugstreckenmaterials führt dies zur Entstehung einer elektrischen Spannung U_b zwischen der Probe und der Eintrittsblende des Spektrometers, die beschleunigend auf die Photoelektronen einwirkt. Ihre Gesamtenergie erhöht sich demzufolge um die Differenz der Austrittsarbeiten

$$E_{\Delta\Phi} = \Phi_{\text{Ni}} - \Phi_{\text{Flugr}}. \tag{3.10}$$

Dadurch können selbst Elektronen, die das Kristallpotential gerade noch – und damit ohne restliche kinetische Energie – verlassen („0 eV“-Elektronen), nach einer bestimmten Flugzeit nachgewiesen werden. Sie bilden, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, die niederenergetische Abschneidekante des Spektrums. Ihre energetische Position läßt eine Kontrolle des Zustandes der Kristalloberfläche während der Messungen zu, denn eine Änderung der Austrittsarbeit der Probe würde eine Veränderung der beschleunigenden Spannung U_b und damit eine Verschiebung der „0 eV-Kante“ bewirken.

Die Vorteile einer Erhöhung der Gesamtenergie sind eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers für Elektronen geringer kinetischer Energie $E_{kin} < 1$ eV. Zusätzlich können Elektronen mit einer Austrittsenergie von 0 eV nachgewiesen werden. Schließlich ist die Austrittsarbeitendifferenz $E_{\Delta\Phi}$ und damit eine Änderung der Austrittsarbeit des Kristalls, wie sie z. B. bei Begasung mit CO auftritt, direkt meßbar.

3.4.3 Energiekorrektur durch Flugzeit-Simulation

Bei der Konvertierung der gemessenen Flugzeitspektren muß darauf geachtet werden, daß die Elektronen nicht durch eine feldfreie Flugstrecke driften, sondern daß sie zunächst auf die Spektrometeröffnung zu beschleunigt werden. Daher führt die Umrechnung der gemessene Gesamtflugzeit eines Elektrons nach Gleichung (3.6) nur zu seiner über die gesamte Flugzeit t_{ges} hinweg gemittelten kinetischen Energie

$$\langle E_{kin} \rangle = m_e/2 \cdot (L/t_{ges})^2, \quad (3.11)$$

und nicht zur kinetischen Energie der Elektronen beim Austritt aus der Oberfläche.

Zur Bestimmung dieser Austrittsenergie wurden die Potentialverhältnisse der Flugstrecke bestimmt und als Grundlage einer Simulation des Elektronenfluges zwischen Probe und Detektor benutzt. Bei Umrechnung eines Spektrums in das Energiebild wird für jede einzelne gemessene Flugzeit die Austrittsenergie des entsprechenden Photoelektrons solange iterativ variiert, bis die errechnete mit der gemessenen Gesamtflugzeit übereinstimmt.

Die sich ergebenden Änderungen zeigt Abbildung 3.8. Bei feststehender Geometrie der Flugstrecke hängt die Energiekorrektur nur noch vom Potentialunterschied zwischen Probe und Flugstrecke ab. Bei den vorliegenden Experimenten betrug die typische Potentialdifferenz etwa $\Delta\Phi = 1$ eV. Hier ist die Energiekorrektur relativ gering und beträgt für 0,4 eV-Elektronen 9,7 meV und für 2 eV-Elektronen 12,2 meV.

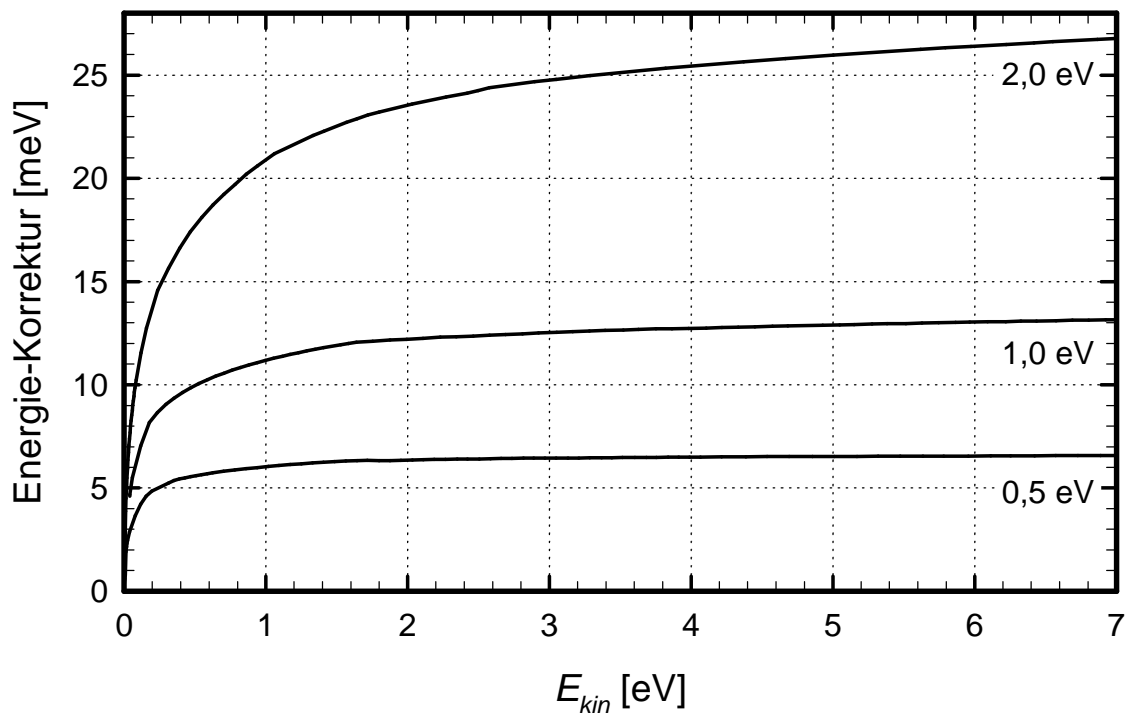
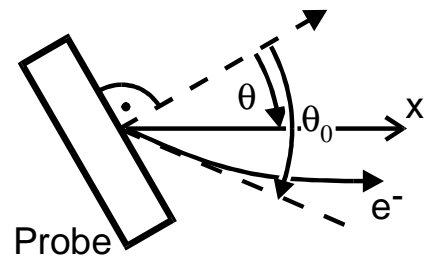


Abbildung 3.8: Betrag der Energiekorrektur für $\Delta\Phi = 2,0$, $1,0$ und $0,5$ eV durch Flugzeit-Simulation gegenüber der unkorrigierten Umrechnung nach Gleichung (3.6).

3.4.4 Winkelkorrektur bei Dispersion

Um die Dispersion eines Zustandes mit feststehendem Detektor zu messen, wurde der Kristall gegenüber der Flugstrecke um beliebige Winkel θ verdreht. Dadurch wurde das elektrische Feld zwischen Probe und Flugstrecke so verzerrt, daß die Photoelektronen auf ihrem Weg zur Flugstreckenöffnung auch senkrecht zur Flugrichtung (Verbindungsline zwischen Probe und Detektor) beschleunigt wurden. Daraus folgt, daß der Winkel zwischen der Probennormalen und der Detektionsrichtung θ nicht dem wahren Austrittswinkel θ_0 der detektierten Elektronen entspricht. Durch diese zusätzliche Ablenkung werden sie bei beschleunigendem Potentialunterschied zwischen Probe und Flugstreckenöffnung unter zu kleinen Winkeln detektiert. Eine scheinbare Verstärkung der Dispersion ist die Folge.

Dieser Effekt wurde durch eine Funktion korrigiert. Diese Korrekturfunktion in Abhängigkeit des Probenwinkels wurde dadurch ermittelt, daß zunächst für eine Reihe von Probenwinkeln das elektrische Feld zwischen Probe und Flugrohröffnung mit Hilfe des Programms SIMION errechnet wurde. Nun wurden unter denselben Bedingungen wie im Experiment Elektronen-Trajektorien im errechneten elektrischen



Feld simuliert. Dabei wurde der Elektronen-Austrittswinkel iterativ verändert, bis der Detektor in der Simulation von den Photoelektronen in der Mitte getroffen wurde.

Diese Winkeldifferenzen θ_{Abw} zwischen Probenwinkel θ und Elektronenaustrittsrichtung θ_0 wurden bestimmt und durch die Korrekturfunktion $\theta_{Abw}(\theta) = \theta_0 - \theta$ dargestellt. Die Winkelkorrektur für die in Abschnitt 4.2 besprochenen Oberflächenzustände beträgt für den

$$\begin{aligned} \text{oberen Oberflächenzustand:} \quad & \theta_{Abw}(\theta) = 0,10 \cdot |\theta|^{1,5} \\ \text{unteren Oberflächenzustand:} \quad & \theta_{Abw}(\theta) = 0,15 \cdot |\theta|^{1,0} . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Zusätzlich führt die Feldverzerrung dazu, daß die Elektronen nur durch eine Komponente des elektrischen Feldes auf die Flugstreckenöffnung und den Detektor hin beschleunigt werden, während eine senkrechte Komponente zur oben beschriebenen Ablenkung führt. Tatsächlich zeigt die Simulation, daß diese zusätzliche Beschleunigung auf die Flugrohröffnung unter „ungünstigen“ Umständen, also für Elektronen aus der Fermikante, ausgelöst durch 211 nm-Strahlung, unter einem Probenwinkel von 45° detektiert, nur etwa 2 meV beträgt. Sie ist also gegenüber der oben beschriebenen Flugzeitkorrektur vernachlässigbar klein ist.

Die Winkelkorrektur führt insgesamt dazu, daß sich die Winkelauflösung $\Delta\theta(\theta, E_{kin})$ des Elektronenspektrometers für Elektronen der Energie $E_B = E_F$ bei Verwendung der 211 nm Strahlung auf $\pm 1,4^\circ$ in Normalemission und $\pm 1,9^\circ$ für Emission unter 14° bezüglich der Probennormalen verringert. Bei Verwendung von 351 nm-Strahlung beträgt die Winkelauflösung für Normalemission nahezu unverändert $\pm 1,3^\circ$ und unter 14° Emissionswinkel dann $\pm 1,7^\circ$. Die Winkelauflösung verschiedener Elektronenenergie und Emissionswinkel wurde analog zur Winkelkorrektur mit Hilfe des Programms SIMION für eine Reihe von Winkeln und Energien bestimmt und mit folgender empirischer Formel beschrieben

$$\begin{aligned} \Delta\theta(\theta, E_{kin}) &= a + [|\theta|^b + c] \times [(E_{kin})^d + e] , \\ a &= 1,17 \quad c = 2,1 \quad e = -0,918 \\ b &= 0,68 \quad d = -0,019 . \end{aligned} \quad (3.13)$$

Parameter sind der Probenwinkel θ und die kinetische Energie E_{kin} der detektierten Elektronen. Diese Formel gibt die Winkelauflösung des verwendeten Spektrometers für den vermessenen Winkel- und Energiebereich hinreichend genau wieder und wird im weiteren Verlauf der Arbeit zu ihrer Beschreibung herangezogen.

3.4.5 Auswertung von Signalen aus Oberflächenzuständen

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Oberflächenzustände zeigen eine gauß-ähnliche Form. Zur energetischen Lage- und Breitebestimmung dieser Signale wurde daher folgende modifizierte Gaußfunktion benutzt

$$I(E) = A(E - E_0) \frac{I_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{E - E_0}{\sigma}\right)^2\right] \quad (3.14)$$

mit $A(E - E_0) = 2 / (1 + \exp[B(E - E_0)])$

Die dabei bestimmten Parameter sind die Breite σ und die Höhe I_0 der Gaußkurve, sowie die „Asymmetrie“ B .

Der Faktor $A(E - E_0)$ vor der Gaußfunktion bewirkt eine Anpassung der Fitfunktion an die asymmetrischen Signale der Oberflächenzustände. Der Parameter B ist das Maß für die Asymmetrie der Gaußkurve. Durch diese Modifikation der Gauß-Glockenkurve geben E_0 und σ nicht mehr die energetische Lage und Breite der maximalen Signalintensität an. Die tatsächlichen Werte wurden deshalb numerisch bestimmt.

3.4.6 Die Fermikante

Bei Spektren aus 117, 211 und 351 nm Messungen ist eine Abschneidekante an der höherenergetischen Seite der Spektren zu sehen (siehe Abbildung 4.1). Diese Kante ist die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen an der Fermienergie. Elektronen von dieser Kante werden nach Gleichung (2.2) mit $E_i = E_F$ mit der Energie

$$E_{kin} = h\nu + E_F - \Phi \quad (3.15)$$

nachgewiesen. Die Form der Kante hängt von der Zustandsdichte $D(E)$ und der Fermi-Dirac-Verteilung um E_F

$$f(E, T) = (1 + \exp[(E - E_F)/k_B T])^{-1} \quad (3.16)$$

und damit von der Probentemperatur T ab. Das Produkt $D(E) \cdot f(E, T)$ stellt die Zustandsdichte besetzter Zustände dar.

Zusätzlich geht das Auflösungsvermögen des Spektrometers ein. Dazu ist das Detektorsignal eines einzelnen Elektrons $I_{El}(E)$ mit der besetzten Zustandsdichte zu falten

$$G(E) = I_{El}(E) (\times) [D(E) \cdot f(E, T)] . \quad (3.17)$$

Die Breite des Elektronensignals hängt von der Energie ab. So muß bei der Faltung zuerst das Zeitsignal des Elektrons verschoben, dann die Umrechnung ins Energiebild vorgenommen und erst anschließend multipliziert werden.

Zur Modellierung der Fermikante wurde unter der Annahme einer bei E_F gering variierender Zustandsdichte $D(E)$ zunächst $I_{El}(E) (\times) f(E, T)$ gebildet und anschließend mit $D(E)$ multipliziert.

4 Versuchsergebnisse und Bewertung

4.1 Abbildung der besetzten Zustandsdichte

Das gesamte Meßsystem wurde durch eine winkelintegrierende 1-PPE Messung der sauberen Ni(111) Probe mit VUV-Licht getestet. Dabei wurde der Elektronenspiegel in p-Anordnung eingesetzt (siehe Anhang A). Abbildung 4.1 zeigt ein Abbild der besetzten Zustände des Kristalls. Zweiphotonenprozesse tragen aufgrund der geringen Lichtintensität nicht zum Spektrum bei. Das Signal an der niederenergetischen Kante des Spektrums bilden Elektronen, die auf ihrem Weg zur Oberfläche einen Teil ihrer Energie durch unelastische Streuung verloren haben und den Kristall gerade noch verlassen können. Die

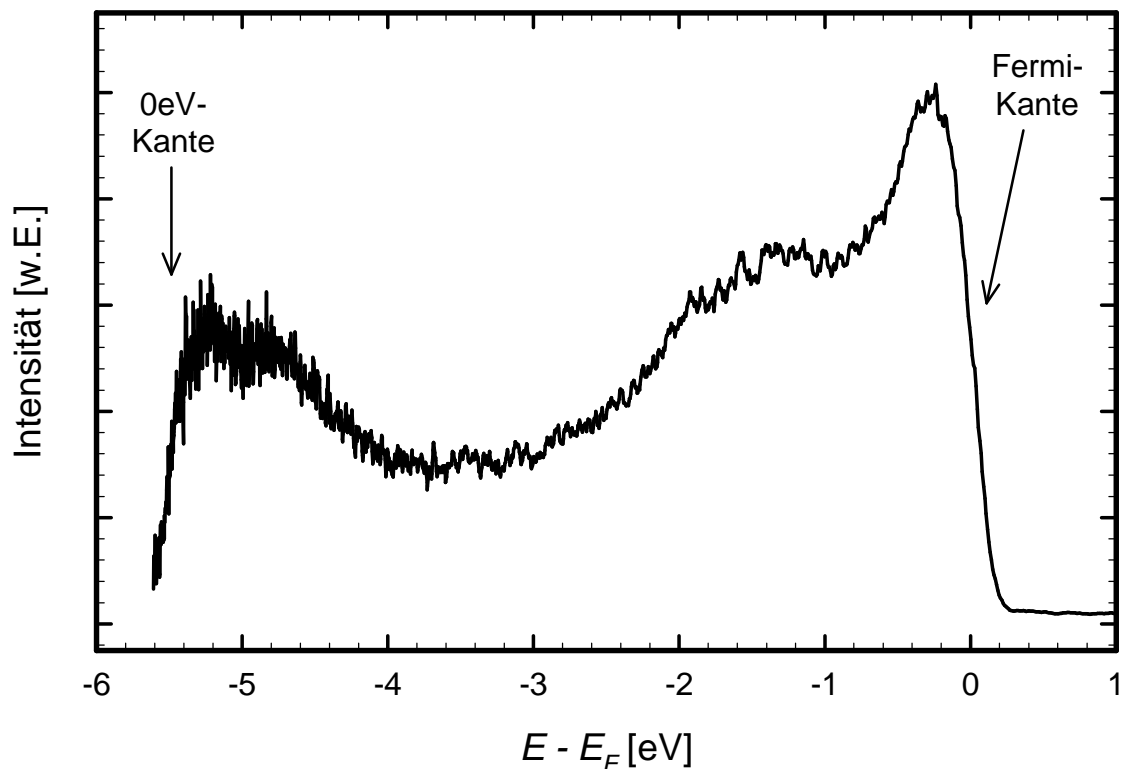


Abbildung 4.1: Winkelintegriertes VUV-Photoelektronenspektrum von Ni(111) durch Anregung mit *sp*-polarisierter 117 nm-Strahlung ($h\nu = 10,7$ eV) bei einer Probentemperatur von $T_{Pr} = 340$ K.

hochenergetische Abschneidekante des Spektrums ist die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen im Kristall, die beim Ni(111) durch die 3d-Zustände verläuft. Bei schwach variierender Anfangszustandsdichte wird die Form dieser Kante hauptsächlich von der Fermi-Dirac-Funktion und damit von der Probentemperatur bestimmt.

4.2 Oberflächenzustände

Bei Messungen an der Ni(111) Oberfläche beobachteten Himpsel und Eastman [HEa 78, EHK 78] einen besetzten, nichtmagnetischen und Λ_1 -symmetrischen Oberflächenzustand bei der Bindungsenergie $E_B = -0,25$ eV, der mit wachsendem $k_{||}$ nach unten dispergiert (Zustand S in Abbildung 4.2). Genauer gesagt handelt es sich für $k_{||} \neq 0$ um eine Oberflächenresonanz, da seine Wellenfunktion dort mit Volumenbandzuständen gerader Parität überlappt. IPE-Messungen von Borstel *et al.* [BTD 85] zeigten für $k_{||} > 0,2$ einen nach oben dispergierenden unbesetzten Λ_1 -Oberflächenzustand (Zustand S_1). Rechnungen der Gruppe im Rahmen eines „1-Schritt-Modells“ mit kastenförmiger Potentialbarriere und einem Bandstrukturpotential aus [MJW 78] ergaben bei $k_{||} = 0$ einen einzelnen Oberflächenzustand, der für $k_{||} \neq 0$ im System des Minoritäten-Elektronenspins zu niedrigen und Majoritäten-Spinsystem zu hohen Energien dispergiert. Der nach oben dispergierende Zustand wurde durch die im Majoritätensystem „ungewöhnliche“ Reihenfolge der Bandkanten erklärt, wo der L_2 -Punkt energetisch unter dem L_3 -Punkt liegt.

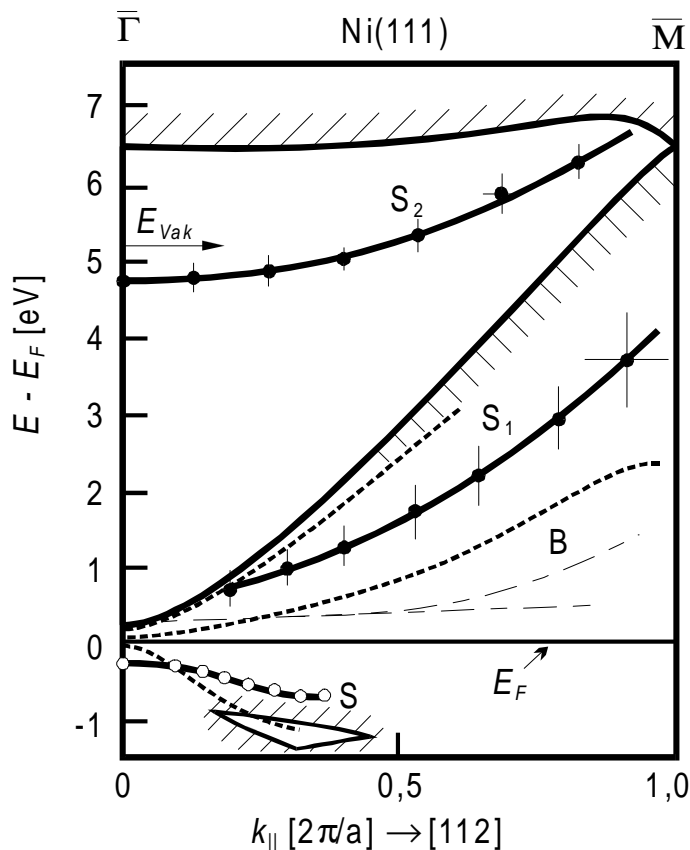


Abbildung 4.2:
 $k_{||}$ -Dispersion von Oberflächenzuständen der Ni(111)-Oberfläche in $\overline{\Gamma M}$ -Richtung nach [GDB 85] und [BTD 85]. Der Zustand S wurde aus PE-Messungen bestimmt, S_1 und S_2 durch IPE. Beobachtete Volumenbandübergänge sind mit „B“ gekennzeichnet. Theoretische Ergebnisse aus Rechnungen von [BTD 85] im Rahmen eines „1-Schritt-Modells“ sind für S, B und S_1 gepunktet eingetragen. Zusätzlich ist die projizierte Volumenbandstruktur schraffiert eingezeichnet.

In Abbildung 4.3 sind von Himpsel *et al.* [HKE 79] experimentell ermittelte Energiebänder der Volumenzustände von Nickel in (111)- und (100)-Richtung dargestellt. Die gezeigten Dispersionen wurden gemessen, indem die senkrecht von der (111)- und (100)-Oberfläche emittierte Photoelektronen durch Variation der Anregungsenergie und Detektion aufgenommen wurde. Da in Normalemission generell $k_{\parallel} = 0$ gilt, ist die k_{\perp} -Vektorkomponente der gezeigten Anfangszustände über die jeweilige Detektionsenergie durch die Dispersion des parabelförmigen Λ_1 - bzw. Δ_1 -Endzustand-Bandes festgelegt. Für die Dispersion der Endzustände wurden dabei an die beobachteten Bandkanten angepaßte freie Elektronen-Parabeln angenommen. Sie ermittelten die Positionen der Bandkanten am L-Punkt zu $L_{3\uparrow} = -0,15$ eV, $L_{3\downarrow} = +0,16$ eV und $L_1 = -3,4$ eV bzw. $+6,0$ eV bezüglich E_F . Da im Experiment die L_3 -Kanten für beide Spinsysteme unter L_2 bestimmt wurden [EPI 80, HKE 79], galt der aus der Rechnung für das Majoritätssystem resultierende, von $k_{\parallel} = 0$ aus nach oben dispergierende besetzte Oberflächenzustand als Artefakt des benutzten Kristallpotentials für das Majoritäten Spinsystem.

Spinaufgelöste IPE-Messungen [DPD 93] zeigten dann tatsächlich einen teilweise besetzten Λ_1 -Oberflächenzustand, für $k_{\parallel} = 0$ genau bei E_F liegend, der für $k_{\parallel} \neq 0$ nach

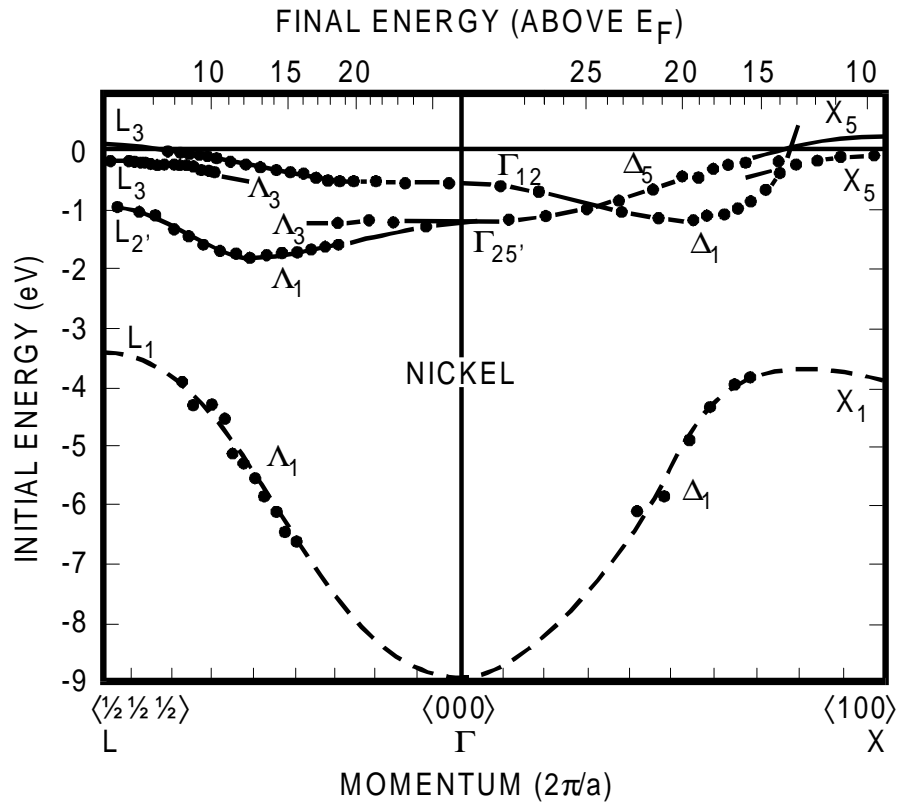


Abbildung 4.3: Experimentell bestimmte k_{\perp} -Bandstruktur besetzter Volumenzustände von Nickel durch Variation der Anregungsenergie und Detektion in Normalemission der (111)- und (100)-Oberfläche unter der Annahme von parabelförmigen Endzustandsbändern. Die Meßdaten sind durch Punkte gekennzeichnet. Das unterste Band wurde durch eine Anpassung eines parabelförmigen Bandes freier Elektronen an die experimentellen Punkte extrapoliert [HKE 79].

oben dispergiert. Er zeigt dabei eine magnetische Austauschspaltung von etwa $\Delta E = 100$ meV. Es wurde angenommen, daß der detektierte Zustand aus dem p-artigen $L_{2'}$ -Volumenzustand stammt. Dies stand im Widerspruch zu den bisherigen Rechnungen, die nur einen einzelnen Oberflächenzustand ergaben, der für $k_{\parallel} \neq 0$ zu hohen und niedrigen Energien aufspaltet. Durch theoretische Symmetriebetrachtungen kam Bertel ebenfalls zu dem Ergebnis, daß es nur einen reinen $p_{z'}$ -symmetrischen Oberflächenzustand bei $\bar{\Gamma}$ gibt [Ber 94a]. Um die Differenz der bestimmten Bindungsenergien für den Oberflächenzustand zwischen IPE- und PE-Messungen zu erklären, wurden in den Experimenten Ungenauigkeiten bei der Ausrichtung des Kristalls, bzw. eine Restverunreinigung der Probe durch Wasserstoff vermutet, die zu einer kleinen Energiedifferenz zwischen den Messungen geführt haben könnten.

Da IPE-Messungen nur unbesetzte Zustände detektieren können, ist der von Eastman *et al.* [EHK 78] beobachtete Zustand mit IPE grundsätzlich nicht meßbar. Weil andererseits die Energieauflösung $\Delta E = 100$ meV der früher benutzten PE-Spektrometern nicht ausreichend war, um eine Beobachtung zweier getrennter Oberflächenzustände bei $\bar{\Gamma}$ zu ermöglichen [GDB 85], ist die Energiedifferenz zwischen den IPE- und PE-Messungen bisher nicht experimentell zu klären gewesen.

Mit der hier beschriebenen Apparatur war es erstmals möglich, den Energiebereich unter E_F mit Hilfe von 1- und 2-PPE bei einer Energieauflösung von $\Delta E \leq 20$ meV zu untersuchen und damit diese offene Frage zu klären.

4.2.1 Ein-Photon-Photoemission

Abbildung 4.4 zeigt Spektren aus 1-Photonanregung mit 211 nm Strahlung. Die Energieauflösung aufgrund der Zeitauflösung beträgt bei der Fermienergie etwa 13 meV. In den unkorrigierten Energiespektren erscheint die 0eV-Kante bei $E_{kin} = 0,95$ eV. Aus den Flugzeitsimulationen ergibt sich daraus eine Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe und Detektor von $\Delta\Phi = 0,97$ eV. Durch die Anpassung der Fermi-Dirac-Funktion an die hochenergetische Abschneidekante wird die Position der Fermienergie E_F festgelegt. Daraus folgt die Bindungsenergie der 0eV-Kante zu $E_{0eV} = (-0,64 \pm 0,01)$ eV und damit die Austrittsarbeit der Ni(111)-Oberfläche zu $\Phi = h\nu + E_{0eV} = (5,24 \pm 0,01)$ eV. Dieser Wert stimmt mit bisher veröffentlichten Daten von $\Phi = 5,25$ eV [SFS 90, GHH 86] im Rahmen der Genauigkeit gut überein.

Unter Berücksichtigung der Bandkanten am L-Punkt ([HKE 79], Abbildung 4.3) können mit der für 1-PPE benutzten Photonenergie $h\nu = 5,88$ eV nur indirekte Übergänge von $\Lambda_{3\uparrow}$ in evaneszente Λ_1 -Zustände angeregt werden. Sie erscheinen aus diesem Grund mit nur geringer Intensität. Das Signal aus diesen Volumenbändern wird von der Emission aus den Oberflächenzuständen überlagert. Photoelektronen, die aus Oberflächenzuständen emittiert werden, koppeln an der Grenze zum Vakuum in einem einzigen Schritt an ebene Wellen an, was deutlich weniger restriktiv ist, als für oben beschriebene

Volumenzustände. Daher dominieren die Emissionen aus den Oberflächenzuständen. Experimente mit einer Photonenergie von etwa 6 eV, wie sie bei den hier angestellten Versuchen vorliegen, sind daher sehr effektiv, um zwischen Volumen- und Oberflächenbeiträgen zu unterscheiden, da die resultierenden Photoelektronenspektren von Emissionen aus Oberflächenzuständen dominiert und wenig durch zusätzliche Volumenübergänge verfälscht werden.

Abbildung 4.4 a) zeigt ein unter Normalemission aufgenommenes Spektrum. Es ist eine starke Emission bei $E_B = -0,2$ eV mit einer Schulter bei etwa $-0,1$ eV zu sehen. Sie läßt sich zwei voneinander getrennten, vollständig unterhalb E_F liegenden Signalen S und S_1

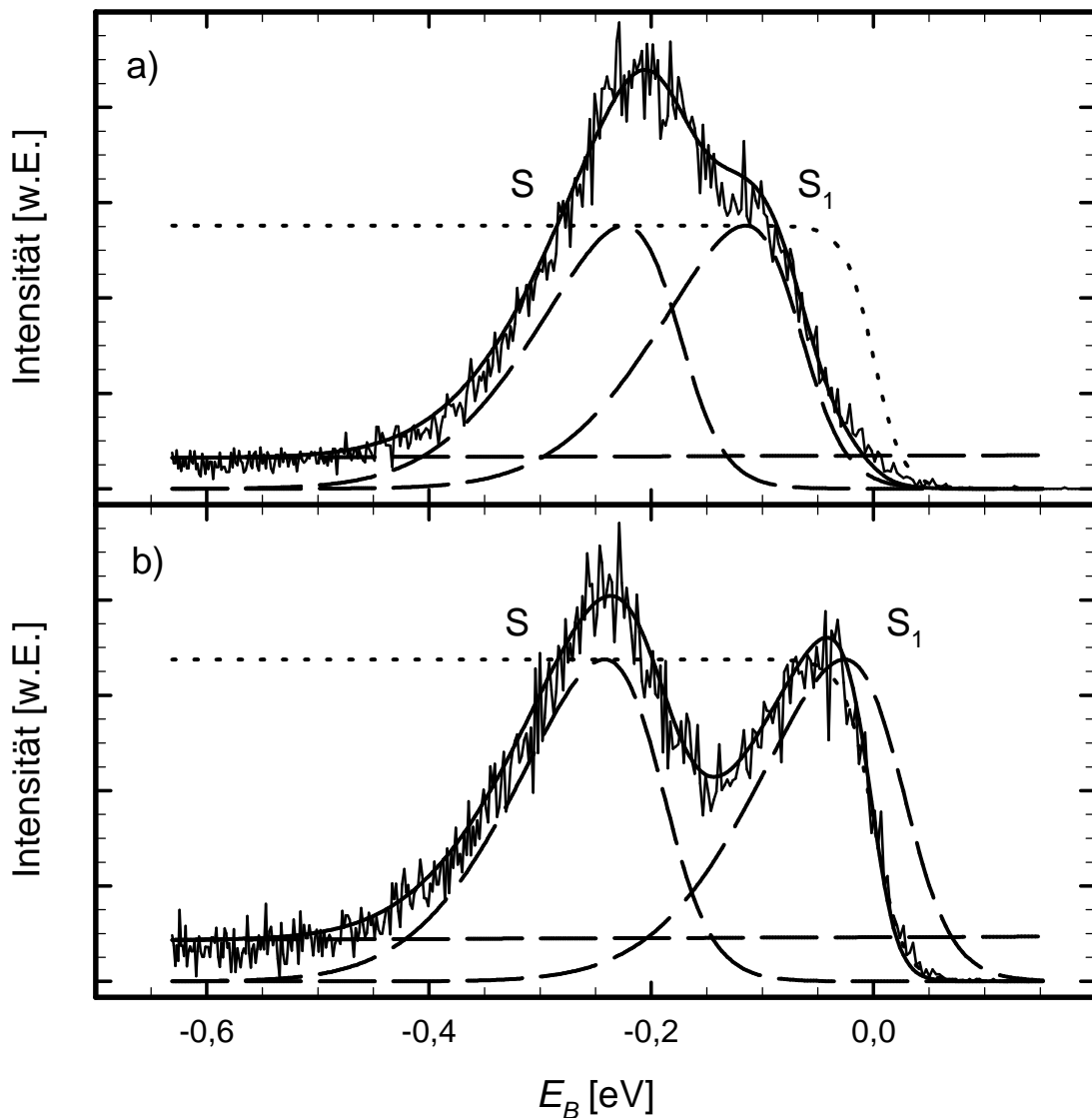


Abbildung 4.4: 1-PPE Spektren, gewonnen durch Anregung mit p -polarisierter 211 nm-Strahlung und Detektion a) in Normalemission und b) unter 6° bezüglich der Senkrechten. Eingetragen sind folgende Anpassungsfunktionen: je eine asymmetrische Gaußkurve für die Oberflächenzustände, ein wurzelförmiger Untergrund und die skalierte Fermifunktion (gepunktet gezeichnet).

zuordnen. Die energetische Lage des Zustands S ist in Übereinstimmung mit der von Eastman *et al.* berichteten Λ_1 Oberflächenresonanz [EHK 78, HKE 79]. Unter einem Detektionswinkel von 5° in Richtung zur Probennormalen erscheinen die zwei Signalspitzen deutlich voneinander getrennt bei etwa $E_B = -0,25$ eV und 0 eV (Abbildung 4.4 b). Hier wird S_1 von der Fermifunktion abgeschnitten und ist daher nur teilweise zu beobachten. Seine energetische Position ist in Übereinstimmung mit der aus IPE-Messungen bekannten Resonanz [DPD 93, PDo 93, GDA 85].

Es existieren also bei $\bar{\Gamma}$ zwei getrennte Oberflächenzustände. Da das 0° -Spektrum keine signifikante Signalintensität bei E_F zeigt, liegen beide Oberflächenzustände vollständig unterhalb der Fermienergie E_F . Daraus läßt sich schließen, daß S_1 am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nicht-magnetisch ist. Ergebnisse von IPE-Messungen zeigen einen nur teilweise gefüllten höherenergetischen Oberflächenzustand S_1 bei $\bar{\Gamma}$, der daher magnetisch sein müßte [DPD 93]. Dies kann eventuell auf eine schlechtere Winkelauflösung bei IPE-Messungen zurückgeführt werden, wodurch über einen größeren $k_{||}$ -Bereich gemittelt wird. Die Existenz von S_1 am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zeigt ihn als wahren Oberflächenzustand, da das Mischen mit Volumenzuständen derselben Energie und Symmetrie in der Symmetrielücke bei $\bar{\Gamma}$ nicht möglich ist. Wie von Donath *et al.* beschrieben [DPD 93], ist er eher aus dem p-artigen L_2' -Punkt abgeleitet als aus dem d-artigen L_3 -Punkt.

Die energetischen Positionen der Oberflächenzustände bei $\bar{\Gamma}$ wurden zu $E_B = (-0,110 \pm 0,020)$ eV für den höherenergetischen Zustand S_1 und $E_B = (-0,230 \pm 0,015)$ eV für den niederenergetischen Zustand S bestimmt. Die angegebenen Ungenauigkeiten geben die statistische Streuung der Meßwerte wieder und enthalten keinerlei systematischen Fehler durch die gewählte Anpassungsfunktion oder andere Annahmen. Die energetische Lücke zwischen den Zuständen S und S_1 beträgt 120 meV. Die Linienbreite beträgt bei $\bar{\Gamma}$ (165 ± 10) meV FWHM („full width half maximum“).

Zur Auswertung

Zur qualitativen und quantitativen Auswertung der gemessenen Spektren wurden die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Umrechnungen benutzt. Die Spektren wurden in Bezug auf Energie und Winkel korrigiert und die Signale der Oberflächenzustände durch die Anpassungsfunktion (3.14) an die Meßdaten angepaßt. Dabei wurde in erster Näherung angenommen, daß die Signale beider Oberflächenzustände die gleiche Form haben. Die Emission aus möglichen Volumenbändern wurde unter Berücksichtigung der unteren Kante $\langle \Lambda_1^{\min} \rangle = -1,75$ eV des untersten erreichbaren Λ_1 -Bandes näherungsweise durch eine Wurzelfunktion angepaßt (siehe Dispersion in Abbildung 4.3). Anschließend wurde die gesamte Zustandsdichte aus diesen drei Komponenten zur Modellierung der hochenergetischen Abschneidekante mit der um die Spektrometerauflösung erweiterten Fermikantenfunktion $E_{el}(E) (\times) f(E, T)$ multipliziert.

4.2.2 Zwei-Photon-Photoemission

Abbildung 4.5 zeigt 2-PPE Spektren, die durch Anregung der Probe mit p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 351 nm gewonnen wurden. Die Anregungsenergie beträgt $2 \cdot h\nu = 7,06$ eV. Im Vergleich zu den 1-PPE Spektren ergeben sich folgende Unterschiede: Die 0 eV-Kante liegt hier bei $E_B = -1,82$ eV. Da nun $2 \cdot h\nu > L_1$ ist, sind in diesem Fall Interbandübergänge von Λ_3 nach Λ_1 aus dem Energiebereich zwischen E_F und $E_B = -0,56$ eV möglich (vergleiche besetzte Zustände in Abbildung 4.4 und Unterkante des in Abbildung 4.2 schraffierten Λ_1 -Bandes bei $E_B = +6,5$ eV). Daher ist in diesem Bereich

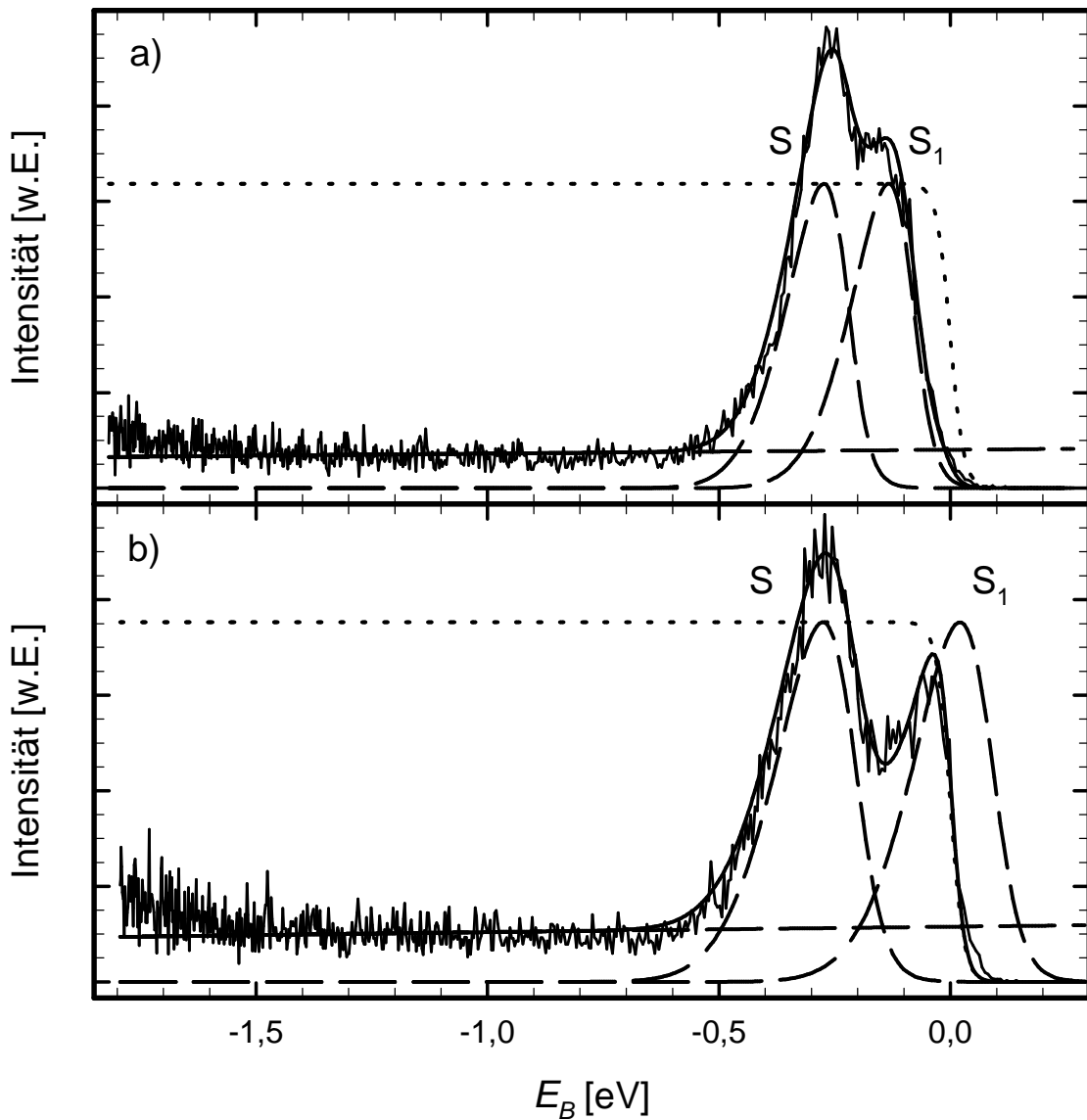


Abbildung 4.5: 2-PPE Spektren, gewonnen durch Anregung mit p-polarisierter 351 nm-Strahlung und Detektion a) in Normalemission und b) unter 6° bezüglich der Senkrechten. Die gestrichelt gezeichneten Anpassungsfunktionen wurden bereits im Abschnitt der 1-PPE Messungen benutzt und erläutert.

eine erhöhte Signalintensität aus Volumenzuständen zu erwarten. In Abbildung 4.5 ist zu sehen, daß dieser Energiebereich vollständig vom Signal der Oberflächenzustände überdeckt wird. Da ihre Signalintensität bei fester Anregungsenergie nicht von derjenigen der Oberflächenzustände getrennt werden kann, wird sie durch die benutzte Anpassungsprozedur den Oberflächenzuständen zugeordnet. Durch die höhere kinetische Energie der emittierten Elektronen verringert sich die Energieauflösung des Spektrometers für Elektronen von der Fermikante auf $\Delta E \approx 29$ meV. Form und Lage der Oberflächenzustände sind mit denen der 1-PPE Messungen vergleichbar. Eine leichte Erhöhung der energetischen Lücke zwischen den Zuständen auf etwa 130 meV und eine erhöhte Linienbreite von (185 ± 20) meV für beide Zustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist zu beobachten. Das kann auf die verringerte Energie- und $k_{||}$ -Auflösung zurückgeführt werden, oder auch durch zusätzliche Intensitätsbeiträge von Emissionen in das Λ_1 -Band über E_{Vak} .

4.2.3 Dispersion

Die Dispersion der Oberflächenresonanzen wurde bestimmt, indem die Probe in der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - und $\bar{\Gamma}M$ -Richtung der projizierten Oberflächenbandstruktur gegen Lichteinfalls- und Detektionsrichtung verdreht wurde. Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die so entstandenen Serien von 1- und 2-PPE Spektren für die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Mit zunehmendem Probenwinkel verschiebt sich S zu kleineren und S_1 zu größeren Energien. Die Intensität von S hat ihr Maximum bei Normalemission. Für S_1 verringert sich ebenfalls die Intensität für wachsende Probenwinkel, was hier daran liegt, daß sich der Zustand über die Fermienergie verschiebt und so nicht mehr vollständig zur gemessenen Intensität beiträgt. Die Annahme, beide Oberflächenzustände seien gleicher Intensität, ist aus experimenteller Sicht nur eine erste Näherung.

Die Annahme zweier Oberflächenzustände wird durch die in Abbildung 4.8 gezeigten, von Braun *et al.* errechneten theoretischen Photoemissionsspektren gestützt. Sie zeigen für S_1 ebenfalls ein Abnehmen der Intensität für wachsende Probenwinkel. Um das Kristallpotential zu beschreiben, benutzte Braun ein paramagnetisches „muffin-tin“-Potential [MJW 78] mit einer Oberflächenbarriere nach Art von Rundgren-Malström [MRu 80]. Zusätzlich wurde die parametrisierte Oberflächenbarriere durch Vergleich mit den hier vorgelegten experimentellen Photoemissionsdaten optimiert. Mögliche Dämpfungsprozesse wurden in phänomenologischer Weise berücksichtigt, indem zum Kristallpotential ein imaginärer Beitrag $-iV_0$ addiert wurde. Für den Anfangszustand wurde ein Wert von $V_{0i} = 0,03$ eV, für den zugehörigen Endzustand $V_{0f} = 1,0$ eV gewählt. Das benutzte Photoemissionsmodell ist in [GBB 93a, GBB 93b, GBB 94, FGB 95, Bra 96] näher beschrieben.

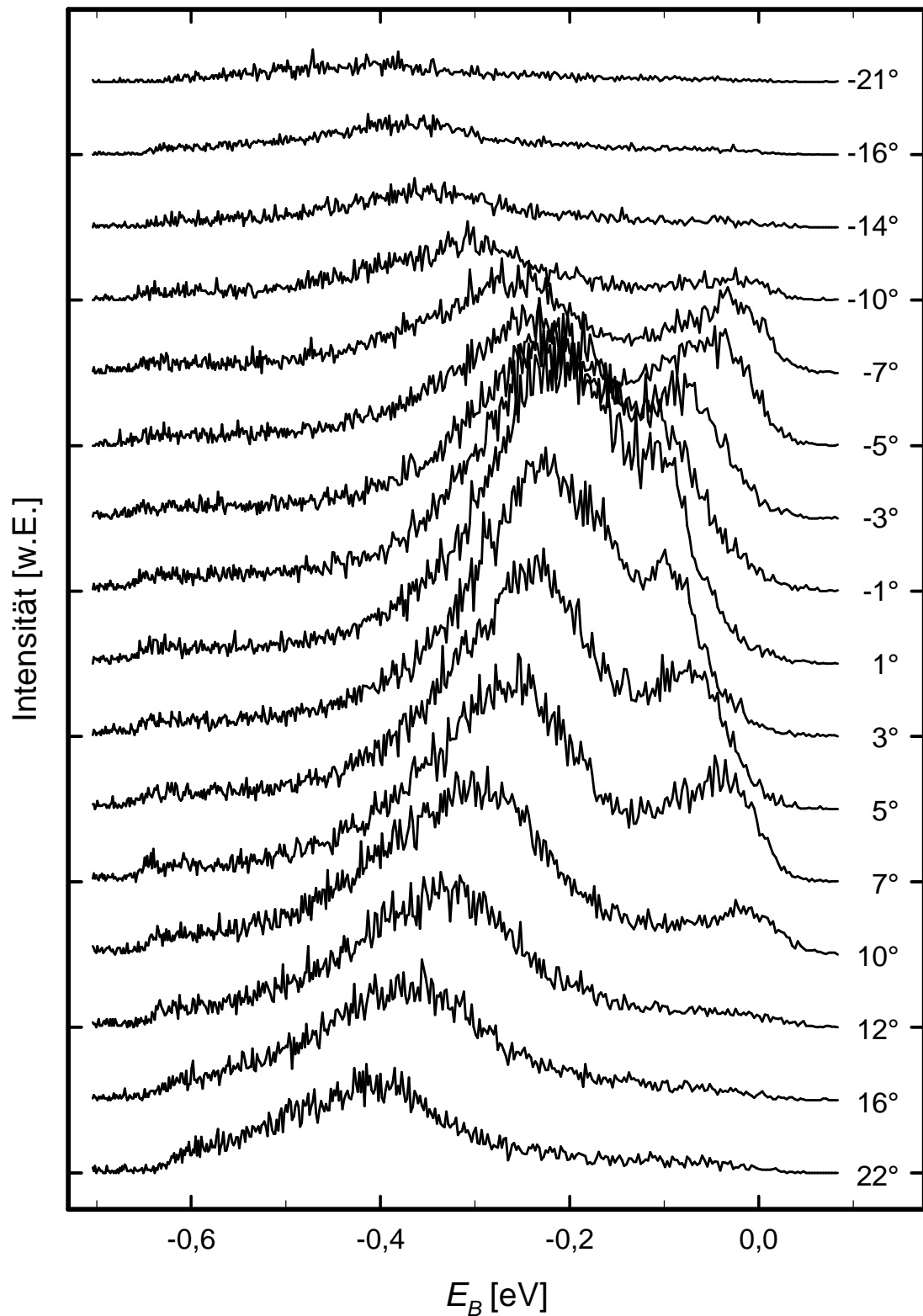


Abbildung 4.6: Serie von 1-PPE Spektren, erzeugt durch Anregung mit *p*-polarisierter 211 nm-Strahlung und Messung bei Variation des Detektionswinkels in $\overline{\Gamma}\text{K}$ -Richtung. Die Probentemperatur beträgt $T_{Pr} = 155$ K.

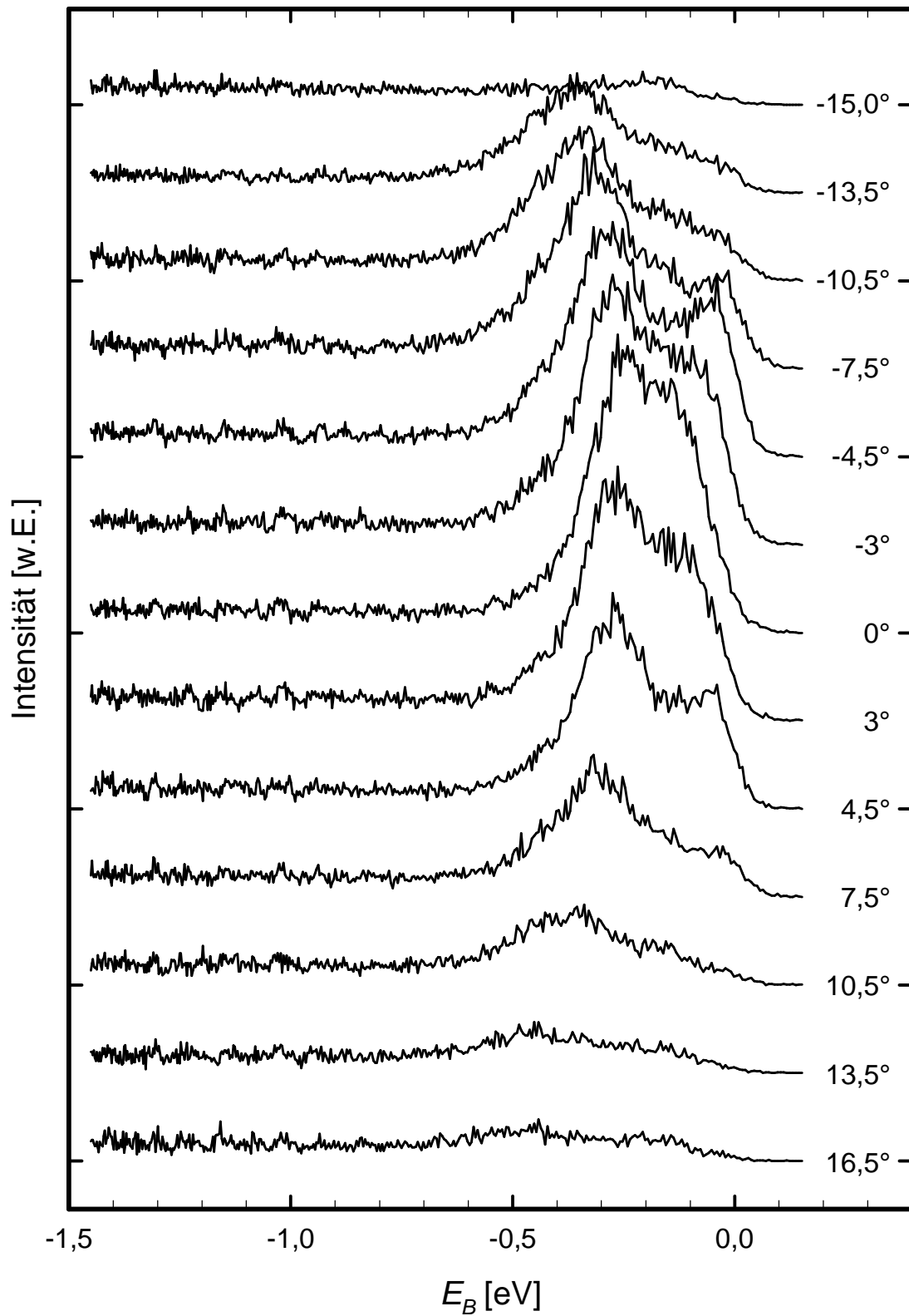


Abbildung 4.7: Serie von 2-PPE Spektren, erzeugt durch Anregung mit p -polarisierter 351 nm-Strahlung und Messung bei Variation des Detektionswinkels in $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Richtung. Die Kristalltemperatur beträgt $T_{Pr} = 155$ K.

Die größte Abweichung der gerechneten Daten in Abbildung 4.8 zu den experimentellen Daten besteht in der Intensität von S_1 , die hier sehr viel größer als die von S ist. Weiterhin scheint die Intensität von S mit kleiner werdendem $|k_{||}|$ abzunehmen, bis sie bei $k_{||} = 0$ in der Schulter von S_1 verschwindet und nicht mehr zu beobachten. Auch bei Berücksichtigung der Oberflächenstruktur der Probe konnte für S keine Intensität bei $\bar{\Gamma}$ errechnet werden. In Anbetracht der größeren Linienbreite bei $\bar{\Gamma}$ könnte S als Schulter im Signal von S_1 enthalten sein und wegen der großen Signalintensität von S_1 nicht getrennt erscheinen. Frühere „1-Schritt“-Modellrechnungen von Borstel *et al.* [BTD 85] zeigten dieselben Resultate, obwohl in deren Rechnung der S_1 -Zustand an der Volumenbandkante endet, so daß bei $\bar{\Gamma}$ nur S existiert. Diese relativistischen Rechnungen von

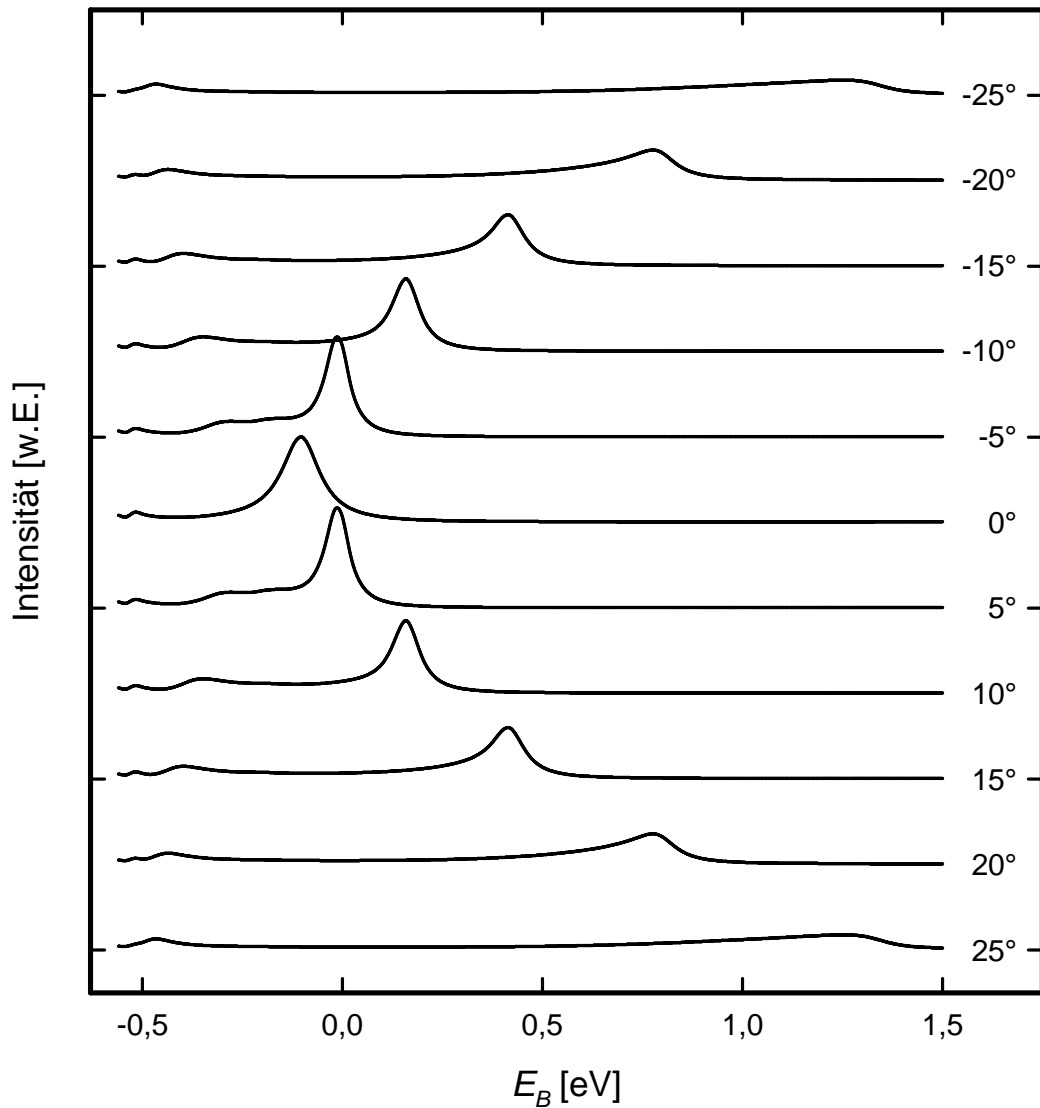


Abbildung 4.8: Errechnete PE-Spektren aus relativistischem 1-Schritt-Modell für 5,88 eV Photonen und Variation des Emissionswinkel in $\bar{\Gamma}K$ -Richtung. Die Intensität des tieferliegenden Zustandes S ist klein im Vergleich mit S_1 [KPJ 97].

Braun *et al.* unterstützen zwar die Existenz zweier getrennter Oberflächenzustände $\bar{\Gamma}$ nicht eindeutig, lassen aber eine derartige Interpretation zu.

Die Ergebnisse einer detaillierten Analyse der in den Abbildungen 4.6 bis 4.8 gezeigten theoretischen und experimentellen Dispersionen Oberflächenzustände auf Ni(111) in der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung der Oberflächen-Brillouinzone zeigen die Abbildungen 4.9 und 4.10. Aufgrund der niedrigen kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen kann durch Drehung der Probe in einem Winkelbereich von $-25^\circ \leq \theta \leq +25^\circ$ nur ein kleines k_{\parallel} Intervall um $\bar{\Gamma}$ projiziert werden. Da bei extremen Probenwinkeln die gemessene Intensität nahezu Null wird, beschränkt sich die Analyse auf Werte von $|k_{\parallel}| \leq 0,15 \text{ \AA}^{-1}$. Die angegebenen Datenpunkte wurden durch die Anpassung des oben beschriebenen Anpassungsmodells an die gemessenen PES gewonnen. Die Datenpunkte für den Zustand S konnten leicht bestimmt werden, da dieser durch Photoelektronenspektroskopie direkt zu beobachten ist. Die Punkte für den aufwärtsdispergierenden Zustand S_1 hängen dagegen sehr viel stärker vom Anpassungsmodell ab, d. h. von der Annahme, daß beide Zustände bei festem k_{\parallel} gleiche Intensität und Linienform besitzen.

Mit steigendem $|k_{\parallel}|$ dispergiert S abwärts und S_1 aufwärts. S_1 kreuzt dabei die Fermienergie bei etwa $|k_{\parallel}| = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Die 1-PPE Daten (■) stimmen dabei sehr gut mit den

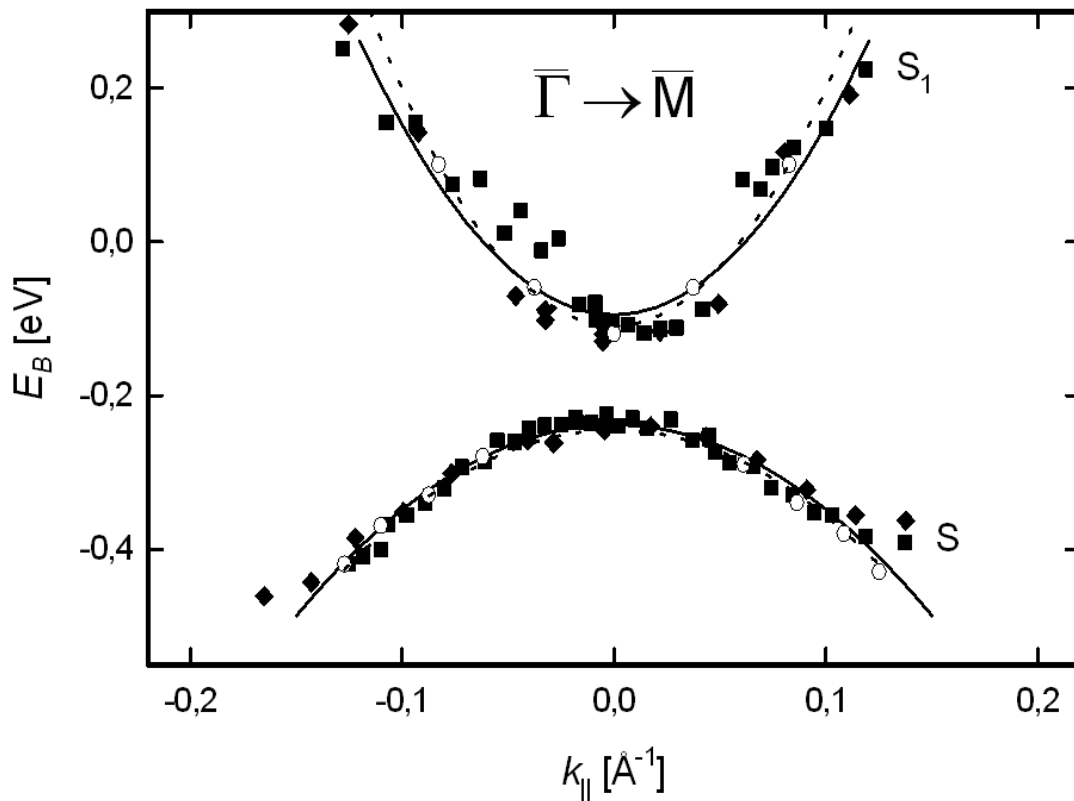


Abbildung 4.9: Dispersion der Oberflächenzustände in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. Es sind Datenpunkte aus 1-PPE (■) und 2-PPE (◆) Messungen und aus relativistischer 1-Schritt Modellrechnung (○) gezeigt. Die experimentell bestimmte effektive Masse beträgt $m^*/m = -0,35 \pm 0,06$ für S und $m^*/m = 0,14 \pm 0,04$ für S_1 .

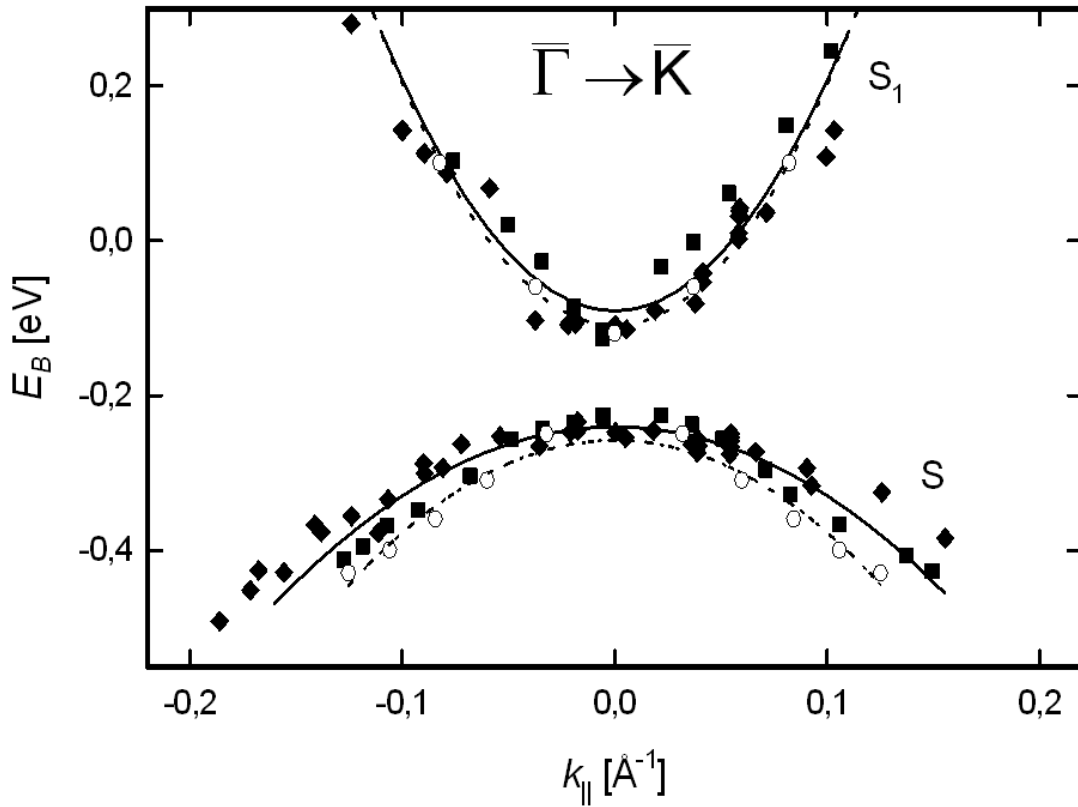


Abbildung 4.10: Dispersion der Oberflächenzustände in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Die Datenpunkte wurden aus Anpassung der 1- (■) und 2-PPE (◆) Messungen durch das angegebene Modell und aus relativistischer 1-Schritt Modellrechnung (○) gewonnen. Die Linien entsprechen einer parabolischen Anpassung nach dem freien-Elektronen-Modell. Die daraus resultierende experimentell bestimmte effektive Masse beträgt $m^*/m = -0,41 \pm 0,15$ für S und $m^*/m = 0,13 \pm 0,05$ für S_1 . Die Energielücke beträgt $\Delta E = 150 \text{ meV}$.

2-PPE Daten (◆) überein. Trotzdem sind leichte Abweichungen zwischen beiden Datensätzen zu beobachten. Möglicherweise führt eine zusätzliche Volumenbandemission in den 2-PPE Messungen zu den kleinen Abweichungen bei der Energiebestimmung, da diese im benutzten Modell nicht berücksichtigt wurde. Die durchgezogenen Linien repräsentieren unter Berücksichtigung beider Datensätze gemeinsam eine parabolische Anpassung und ergeben im freien-Elektronen-Modell die effektiven Elektronenmassen in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung zu $m^*/m = -0,41 \pm 0,15$ für S und $0,13 \pm 0,05$ für S_1 und in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung zu $m^*/m = -0,35 \pm 0,06$ für S und $0,14 \pm 0,04$ für S_1 .

Die Scheitelpunkte der eingezeichneten Parabeln ergeben die energetischen Positionen der Oberflächenzustände bei $\bar{\Gamma}$ im freien-Elektronen-Modell. Sie betragen in beiden kristallographischen Richtungen übereinstimmend $E_B = -243 \text{ meV}$ für S und $E_B = -94 \text{ meV}$ für S_1 .

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Rechnungen aus dem relativistischen 1-Schritt-Modell für 1-PPE mit 5,88 eV Anregungsenergie (O) und der zugehörigen parabolischen Anpassung als gestrichelte Linien eingezeichnet. Hier erhält man in beiden Kristallrichtungen übereinstimmend die effektiven Massen $m^*/m = -0,33$ für S und $m^*/m = 0,12$ für S_1 . Innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit stimmen die errechneten mit den experimentellen Daten in beiden Richtungen der Oberflächen-Brillouinzone sehr gut überein. Die folgende Tabelle faßt die ermittelten effektiven Massen zusammen.

m^*/m	$\bar{\Gamma K}$	$\bar{\Gamma M}$	Theorie
S	$-0,41 \pm 0,15$	$-0,35 \pm 0,06$	-0,33
S_1	$0,13 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,04$	0,12

Die effektive Masse des nach oben dispergierenden Oberflächenzustandes S_1 ist etwa um den Faktor 3 kleiner als in früheren IPE-Messungen bestimmt wurde [PDo 93]. Daraus läßt sich folgern, daß die Dispersion nur näherungsweise parabolisch ist. Bei genauer Betrachtungsweise ist die Krümmung der experimentellen Daten bei $k_{||} = 0$ am stärksten und verringert sich mit steigendem $|k_{||}|$. Da die effektive Masse in einem sehr engen Intervall um $\bar{\Gamma}$ bestimmt wurde, mußte das Ergebnis kleiner sein, als bei einer Bestimmung über einem großen $k_{||}$ -Intervall. Tatsächlich ergeben sich vom Betrag her größere effektiven Massen, wenn zur Berechnung das $k_{||}$ -Intervall zur parabolischen Anpassung weiter gesteckt wird. Bei der bisher auf IPE-Messungen basierenden Annahme, daß S_1 über E_F liegt, folgt somit auch ein größerer Wert für die effektive Masse.

Zwischen den parabolischen Anpassungskurven der beiden Oberflächenzustände liegt eine Energielücke von knapp 150 meV. Obwohl bei den theoretischen Daten die Intensität von S bei $k_{||} = 0$ verschwindet, bekommt man durch Interpolation der ablesbaren Maxima um $\bar{\Gamma}$ herum unter der Annahme einer parabolischen Dispersion ebenfalls eine Lücke von 150 meV. Betrachtet man aber anstelle der Anpassungsparabeln die experimentell gemessenen Werte bei $\bar{\Gamma}$, so erhält man einen möglicherweise realistischeren Wert für die Energielücke von etwa 120 meV.

IPE-Messungen von Donath *et al.* ergaben einen in der $(L_1 - L_2)$ -Bandlücke liegenden Oberflächenzustand, der am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei $E_B = (+0,80 \pm 0,015)$ eV liegt [DPD 93] und teilweise unbesetzt ist. Er dispergiert für $|k_{||}| > 0$ zu hohen Energien, so daß es sich hierbei um den auch in der vorliegenden Arbeit beobachteten Zustand S_1 handeln muß. Die energetisch hochauflösenden PE-Daten der vorliegenden Arbeit zeigen im Gegensatz zu den IPE-Daten deutlich, daß auch der obere Oberflächenzustand bei $\bar{\Gamma}$ vollständig unter E_F liegt. Der nach unten dispergierende Oberflächenzustand S kann aufgrund seiner energetischen Lage mit IPE nicht beobachtet werden, während im vorliegenden hochauflösenden PE-Experiment die Spinaufspaltung der Oberflächenzustände leider nicht direkt beobachtet werden konnte, da die Spinauflösung fehlt.

4.2.4 Linienbreite

Im Gegensatz zu Kupfer und Silber (111)-Oberflächen, bei denen schmale Oberflächenzustände beobachtet werden, sind die Linien der Ni(111)-Oberfläche vergleichsweise breit. Diese Verbreiterung wird durch die Bandstruktur hervorgerufen. Da das Fermi-niveau innerhalb des d-Bandes lokalisiert ist, gibt es in der (111)-Richtung der Volumenbandstruktur keine Lücke um E_F , so daß die Oberflächenzustände mit den besetzten d-Band-Zuständen gerader Parität degeneriert sind und Resonanzen bilden.

Mit steigendem $|k_{||}|$ nimmt die Signalhöhe des Oberflächenzustandes ab und die Breite zu. Durch Anwendung der Modellfunktion (3.) auf die 1-PPE- und 2-PPE-Spektren wurde die Linienbreite (FWHM) eines einzelnen Oberflächenzustandes bestimmt und – da $k_{||}$ von der Energie abhängt – in Abhängigkeit des Wellenvektors des unteren Oberflächenzustandes in Abbildung 4.11 dargestellt. Die offenen Symbole stehen für 2-PPE Messungen, die geschlossenen für 1-PPE Messungen. Dabei kennzeichnen \bullet , \circ die kristallographische $\overline{\Gamma K}$ - und \blacksquare , \square die $\overline{\Gamma M}$ -Richtung. Die durchgezogenen Linien zeigen eine quadratische Anpassung der Form

$$\Delta E(k_{||}) = \Delta E_0 + \Delta E_1 \cdot k_{||}^2 \quad (4.1)$$

an die Meßdaten, für 1- und 2-PPE getrennt, jeweils gemeinsam für die $\overline{\Gamma M}$ - und $\overline{\Gamma K}$ -

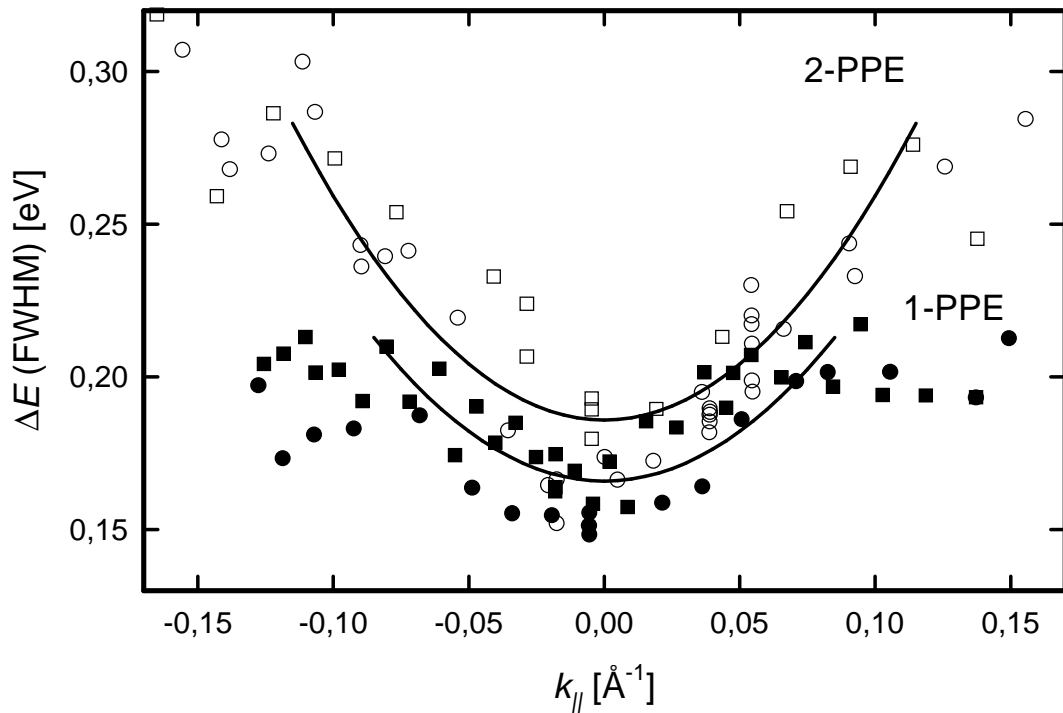


Abbildung 4.11: Gemessene Breite eines einzelnen Oberflächenzustandes in Abhängigkeit vom Wellenvektor $k_{||}$. Die gefüllten Symbole zeigen die Werte aus 1-PPE, die offenen Werte aus 2-PPE Messungen. Dabei stehen \blacksquare , \square für Messungen in Richtung $\overline{\Gamma M}$ und \bullet , \circ für die Richtung $\overline{\Gamma K}$. Die durchgezogenen Linien sind quadratische Anpassungen an die 1-PPE bzw. 2-PPE Meßwerte getrennt, jeweils gemeinsam für $\overline{\Gamma M}$ und $\overline{\Gamma K}$.

Richtung. Die minimale Breite (in Normalemission) beträgt $\Delta E_0 = 165$ meV für 1-PPE bzw. 185 meV für 2-PPE Messungen. Beide Kurven zeigen eine etwa übereinstimmende Krümmung von $\Delta E_1 = 6,5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2$ für 1-PPE bzw. $7,3 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2$ für 2-PPE.

Das Anwachsen der Linienbreite mit $|k_{||}|$ deutet auf eine steigende Überlappung der Oberflächen- mit den Volumenzuständen hin. Wie erwartet tritt sie bei der 2-PPE deutlicher hervor als bei der 1-PPE, da bei der 2-PPE in ein Volumenband angeregt werden kann. Durch die größere Anzahl besetzbarer Zustände zwischen dem angeregten Zustand und E_F sinkt dann seine Lebensdauer.

Neben physikalischen Effekten hat auch die experimentelle Energieauflösung Einfluß auf die Linienbreite (siehe Abschnitt 2.6.2). Sie hängt von der Dispersion der beobachteten Zustände ab und verbreitert die gemessenen Signale steigend mit zunehmendem $|k_{||}|$ (Abbildung 2.18). Bei $k_{||} = 0$ ist die Verbreiterung nahezu gleich 0 und beträgt in den hier vorgestellten Experimenten bei der jeweiligen Energie $E_B(k_{||})$ des unteren Oberflächenzustandes und $|k_{||}| = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ für 1-PPE 1,6% und für 2-PPE 4% der gemessenen Linienbreite. Sie wurde daher bei der Darstellung der Linienbreite in Abbildung 4.11 nicht berücksichtigt. Tabelle 4.1 zeigt für ausgewählte $k_{||}$ die experimentelle Energieauflösung des verwendeten Spektrometers $\Delta E_{\text{Spek}}(\Delta k_{||})$ und ihren Einfluß auf die Linienbreite der Oberflächenzustände für die 1- und 2-PPE Messungen. Zusätzlich sind die zugehörigen Emissionswinkel θ und die $k_{||}$ -Auflösung angegeben.

Zu erkennen ist, daß der Einfluß der Energieauflösung im Gegensatz zum unteren Oberflächenzustand auf die Linienbreite des oberen Zustandes für beide Anregungsarten bei größeren $|k_{||}|$ eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Nun geht das verwendete Anpassungsmodell von gleicher Signalthöhe und -breite für beide Oberflächenzustände

Tabelle 4.1: Die Winkelakzeptanzfunktion $\Delta\theta(\theta, E_{\text{kin}})$ des Elektronenspektrometers führt zu einer bestimmten Genauigkeit der $k_{||}$ -Bestimmung $\Delta k_{||}(\theta, \Delta\theta, E_{\text{kin}})$. Über die Dispersion des betrachteten Zustandes $E_B(k_{||})$ folgt daraus die experimentelle Energieauflösung des verwendeten Spektrometers $\Delta E_{\text{Spek}}(\Delta k_{||})$ bei bestimmtem $k_{||}$.

Anregung		$k_{ } [\text{\AA}^{-1}]$	$\theta [^\circ]$	$\Delta k_{ }(\theta, \Delta\theta, E_{\text{kin}}) [\text{\AA}^{-1}]$	$\Delta E_{\text{Spek}}(\Delta k_{ }) [\text{meV}]$	Relative Linienverbreiterung
1-PPE	S	0	0	0,016	0	0 %
		0,06	11	0,020	25	0,8 %
		0,1	21	0,021	41	1,6 %
	S ₁	0	0	0,018	0	0 %
		0,06	8,5	0,025	76	9,5 %
		0,1	12,5	0,029	150	31,5 %
2-PPE	S	0	0	0,030	0	0 %
		0,06	5,4	0,0345	42	2 %
		0,1	9,2	0,036	72	4 %
	S ₁	0	0	0,031	0	0 %
		0,06	5,0	0,037	115	19 %
		0,1	7,9	0,040	208	67 %

aus. Dadurch wird den Oberflächenzuständen mit steigendem $|k_{||}|$ zunehmend Signalintensität „zugesprochen“, die aus der Energieauflösung des Spektrometers stammt. Wandert der obere Zustand mit weiter steigendem $|k_{||}|$ über E_F hinaus, so verschwindet diese zusätzliche Intensität – die Breitenzunahme sollte wieder flacher verlaufen. Dies ist zu beobachten für die 2-PPE ab etwa $|k_{||}| = 0,11 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,08 \text{ \AA}^{-1}$ für die 1-PPE Messungen. Das ist außerdem der Wert für $k_{||}$, bei dem der obere Oberflächenzustand die L_3 -Bandkante bei 160 meV über E_F schneidet, wodurch die Entartung des oberen Oberflächenzustandes aufgehoben wird. Es ist daher zu erwarten, daß seine Lebensdauer beim Überschreiten von L_3 deutlich zu- und damit seine Linienbreite abnimmt. Diese beiden Effekte führen zum Abflachen der Kurven in Abbildung 4.11.

4.2.5 Aufspaltung aufgrund Austauschwechselwirkung

Die kristallinduzierten Shockley-artigen Oberflächenzustände S und S_1 sollten eine Austauschaufspaltung derselben Größe zeigen wie die Volumenbandzustände [PDo 92]. Spinintegrierende Photoemissionsmessungen ergeben für das oberste d-Band, unterstützt durch PE-Rechnungen, eine Aufspaltung der Elektronen-Spinsysteme von etwa 300 meV [EHK 78, HKE 79, EPH 80]. Spinauflösende PE-Messungen von Kämper *et al.* zeigen eine temperaturunabhängige Spinaufspaltung von 160 meV bis 245 meV, je nach Anregungsenergie [KSG 90]. Spinaufgelöste IPE-Messungen von Donath *et al.* ergaben

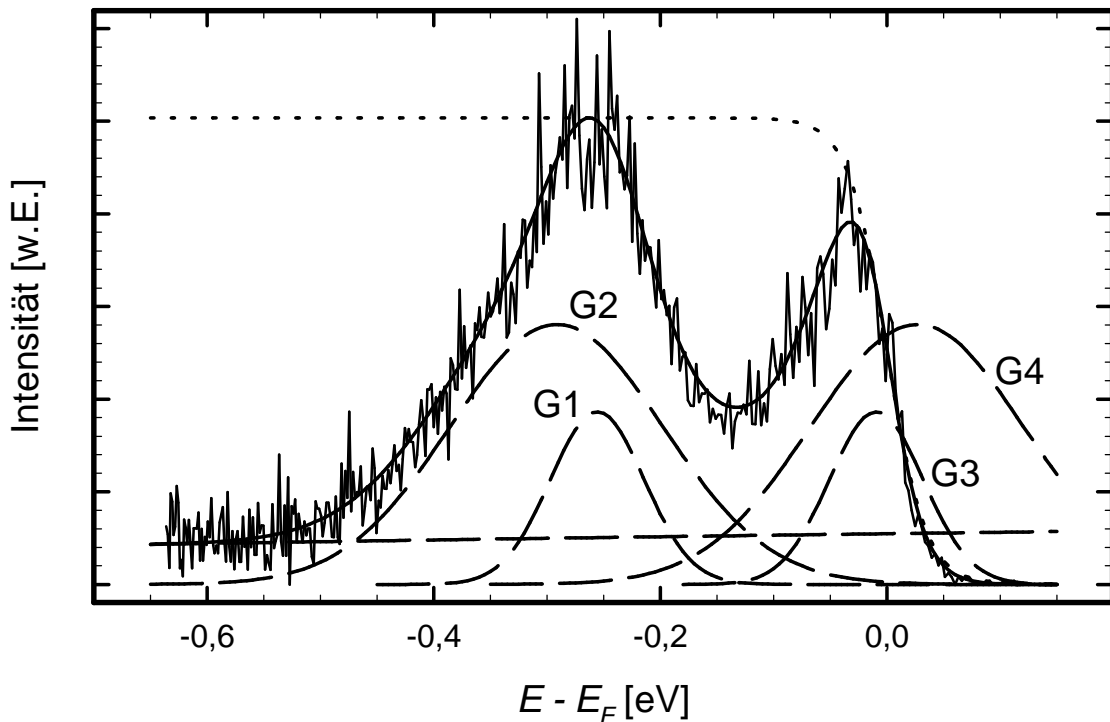


Abbildung 4.12: Anpassung eines 1-PPE Spektrums durch zwei identische Paare (G1, G2 und G3, G4) von symmetrischen Gaußkurven. Der energetische Abstand zwischen G1, G2 und G3, G4 ist gleich, aber variabel. Der Detektionswinkel beträgt 7° zur Probennormalen.

für S_1 bei einem Emissionswinkel von 12° eine Spinaufspaltung von (106 ± 22) meV, ähnlich groß wie die Aufspaltung der L_2 -Bandkante mit p-artiger Symmetrie [DPD 93]. Beide Spinsysteme dispergieren für $|k_{||}| > 0$ zu hohen Energien.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Linienform der Oberflächenzustände generell durch eine asymmetrische Gaußfunktion angepaßt. Es ist denkbar, die phänomenologisch eingeführte Asymmetrie jedes einzelnen Oberflächenzustandes durch zwei symmetrische Gaußfunktionen unterschiedlicher Energie, Höhe und Breite anzunehmen und sie als Emissionen aus unterschiedlichen Spinsystemen zu interpretieren. Zur Einschränkung der Anzahl freier Parameter wurde dabei angenommen, daß die Gauß-Paare für S und S_1 gleiche Form und Aufspaltung besitzen. Der Abstand der gaußförmigen Komponenten zueinander wurde als freier Parameter behandelt. Dadurch wird wieder eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Spektren erreicht. Abbildung 4.12 zeigt ein 1-PPE Spektrum, aufgenommen unter einem Detektionswinkel von 7° . Analog zu den Abbildungen 4.4 und 4.5 sind die vier angepaßten Gaußfunktionen G1 bis G4, der 3d-Band Untergrund und die skalierte Fermikante für $T_{Pr} = 150$ K eingezeichnet. Aus der guten Anpassung schließend, könnte die beobachtete Asymmetrie der Oberflächenzustände durch die Überlagerung zweier symmetrischer Komponenten stammen.

Abbildung 4.13 zeigt für 1-PPE die daraus resultierende Dispersion der vier Signal-

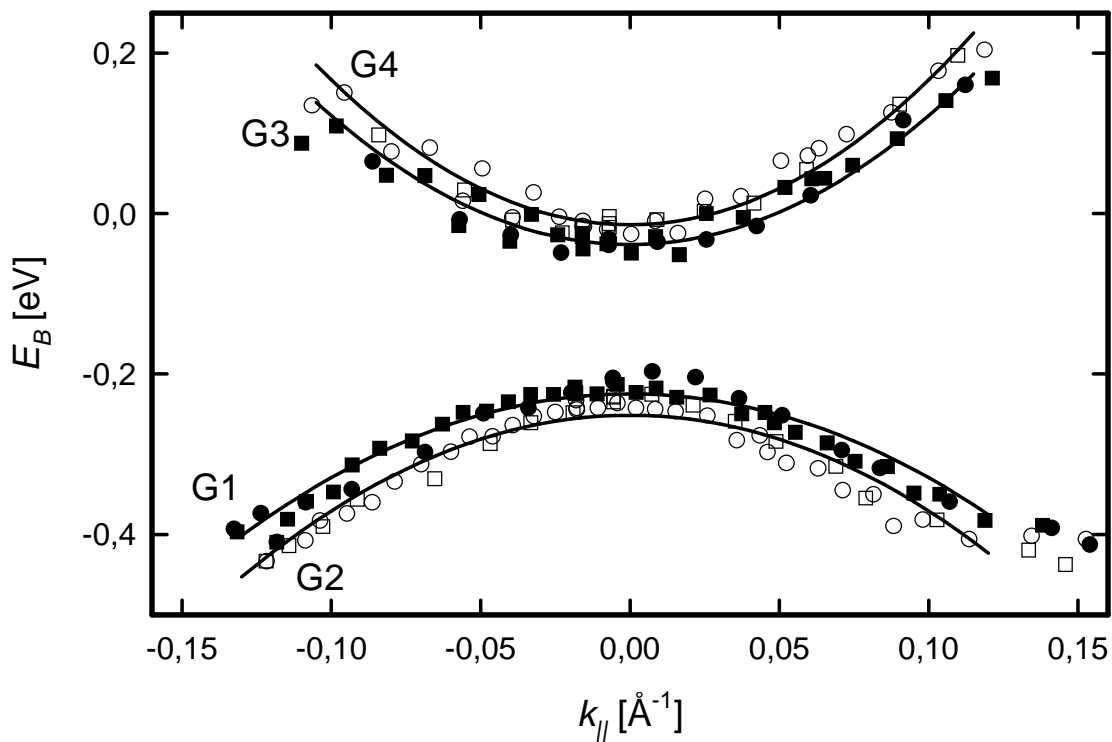


Abbildung 4.13: Dispersion der Oberflächenzustände für 1-PPE bei Anpassung der PE-Spektren durch zwei identische Paare symmetrischer Gaußkurven G1, G2 und G3, G4. Die durchgezogenen Linien sind quadratische Anpassungen an die Meßwerte für $\bar{\Gamma M}$ (●, ○) und $\bar{\Gamma K}$ (■, □) gemeinsam. Die offenen und geschlossenen Symbole stehen für die obere bzw. untere Komponente der Oberflächenzustände.

komponenten dieses Modells. Die Symbole \bullet , \circ kennzeichnen die kristallographische $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und \blacksquare , \square die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Die durchgezogenen Linien sind quadratische Anpassungen der Form $E_B = m \cdot k_{\parallel}^2 + n$. Der Abstand zwischen den beiden Komponenten eines jeden Oberflächenzustandes beträgt bei $\bar{\Gamma}$ etwa 20 meV, für die in Abbildung 4.12 gezeigte 7° -Emission beträgt er 35 meV (entspricht für G1 einem $k_{\parallel} = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$) und bei $k_{\parallel} = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ liegt er bei 70 meV. Dieser energetische Abstand ist zwar kleiner als die von Donath *et al.* gemessene Spinaufspaltung von $(106 \pm 22) \text{ meV}$ [DPD 93, Don 94], liegt aber bei Energien über E_F – die IPE-Messungen zugänglich sind – durchaus in derselben Größenordnung.

Die Entwicklung der Breite der beiden Komponenten eines Oberflächenzustandes zeigt Abbildung 4.14. Die Symbole \bullet , \circ kennzeichnen die kristallographische $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - und \blacksquare , \square die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. Die durchgezogenen Linien sind quadratische Anpassungen an die Datenpunkte. Aufgrund der Energieabhängigkeit von k_{\parallel} unterscheidet sich die k_{\parallel} -Abhängigkeit für den oberen Oberflächenzustand (G3, G4) leicht von der des unteren (G1, G2). Während die Breite von G1 nicht zunimmt, zeigt G2 eine leichte Verbreiterung mit $|k_{\parallel}|$. Also entsteht in diesem Anpassungsmodell die oben diskutierte Breitenzunahme für steigende $|k_{\parallel}|$ (Abbildung 4.11) durch den wachsenden Abstand der Komponenten und die Verbreiterung der energetisch tieferliegenden Komponente.

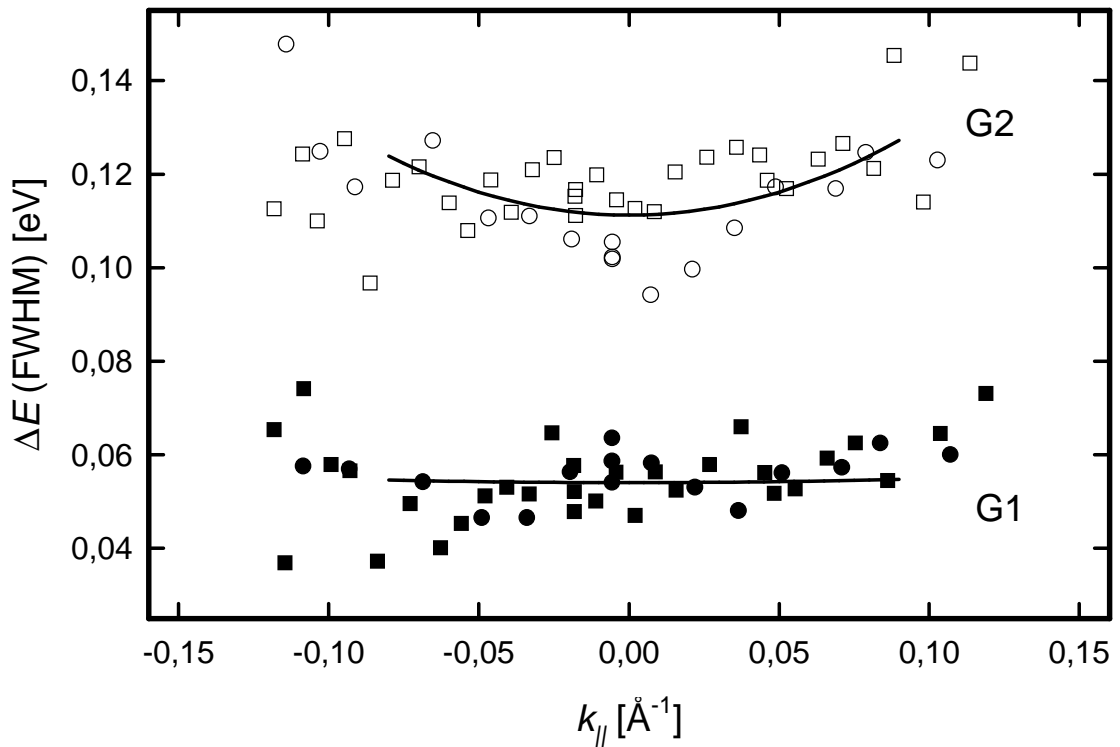


Abbildung 4.14: Breite der Komponenten des unteren Oberflächenzustandes für 1-PPE ohne Berücksichtigung einer winkelabhängigen Spektrometrauflösung. Die durchgezogenen Linien sind quadratische Anpassungen an die Meßwerte. Bedeutung der Symbole wie Abbildung 4.13. Die deutliche Streuung der Datenpunkte ist eine Folge der großen Anzahl freier Parameter im hier verwendeten Anpassungsmodell.

Der Schluß, daß zwei Oberflächenzustände beobachtet werden, von denen jeder noch einmal durch Austauschwechselwirkung aufgespalten ist, bleibt aufgrund der großen Abweichung der Energieaufspaltung unter E_F zu den spinaufgelöst gemessenen IPE-Ergebnissen fraglich, zumal in diesem Modell immerhin 11 freie Parameter zur Anpassung zur Verfügung stehen. Daß die Komponenten eines einzelnen Oberflächenzustandes unterschiedliche Höhe und Breite zeigen, ist nach heutigem Stand der Erkenntnis ebenfalls nicht zu erklären. In jedem Fall bleibt ein spinaufgelöstes Photoemissions-experiment mit verbesserter $k_{||}$ -Auflösung erforderlich, um diese Interpretation zu bestätigen oder zu widerlegen.

4.2.6 Symmetriebetrachtung

In diesem Abschnitt wird die Signalintensitätsabhängigkeit der Oberflächenzustände von der anregenden Lichtpolarisation diskutiert. Zur Vermessung der Abhängigkeit wurde die Laserstrahlung zunächst durch eine $\lambda/4$ -Platte zirkular polarisiert. Anschließend erfolgte die Einstellung der Lichtpolarisation durch einen UV-Polarisator vor dem Lichteintritt in die UHV-Kammer. Die Probentemperatur betrug zwischen 120 K und 150 K.

Zur Auswertung wurden zwei Verfahren benutzt: Einmal wurde die Intensität der 3d-Bandemission neben den Oberflächenzuständen bestimmt und von der Intensität an der Energie der Oberflächenzustände abgezogen. Bei der zweiten Methode wurden die Oberflächenzustände mit der asymmetrischen Funktion (3.14) angepaßt. Beide Verfahren ergeben dieselben Ergebnisse. Im Folgenden werden die nach der zweiten Methode gewonnenen Daten dargestellt. Die Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen im jeweils oberen Diagramm die auf eins normierte integrale Intensität des unteren Oberflächenzustandes S gegen den Polarisationswinkel α aufgetragen. $\alpha = 0$ entspricht einer p-polarisierten Anregung der Zustände. Die offenen Symbole (\square , \circ) kennzeichnen Daten, die unter Normalemission aufgenommen wurden, die ausgefüllten (\blacksquare , \bullet) bezeichnen unter 5° zur Probenormalen aufgenommene Spektren. Zwischen diesen Datenreihen zeigen sich sowohl bei 1-PPE (Abbildung 4.15) als auch bei 2-PPE Anregung (Abbildung 4.16) keine erkennbaren Unterschiede.

Bei den 1-PPE-Messungen mit 211 nm-Anregung fällt die Signalintensität des Oberflächenzustandes bei s-polarisiertem Licht komplett auf Null ab (siehe Abbildung 4.15 oben). Es verbleibt bei s-Anregung ($\alpha = \pm 90^\circ$) nur Emission aus den Λ_3 -symmetrischen 3d-Bändern von noch 6,5 % gegenüber der Anregung mit p-polarisiertem Licht (siehe Abbildung 4.15 unten). Die eingezeichnete $[a + (1 - a) \cdot \cos^n(\alpha)]$ -förmige Anpassungskurve mit $n = 4,7$ entspricht für beide Meßreihen gleichermaßen dem Signal des Oberflächenzustandes und dem der Nickel 3d-Bänder.

Bei den 2-PPE-Messungen mit 351 nm-Anregung (Abbildung 4.16) beträgt die Restintensität der Nickel 3d-Bänder bei s-polarisierter Anregung 8,3 % relativ zur Signalstärke bei p-Anregung. Die bei s-Anregung verbleibende Restintensität des Ober-

flächenzustandes von 1 % ist in Anbetracht der starken Streuung der Meßwerte zu vernachlässigen. Die $\cos(\alpha)^n$ -Anpassung ergibt für das Signal des Oberflächenzustandes und der Nickel 3d-Bänder übereinstimmend den Koeffizienten von $n = 4,0$.

Aus gruppentheoretischen Überlegungen (Tabelle 2.2) können in Normalemission nur Übergänge in totalsymmetrische Endzustände (Λ_1) beobachtet werden. Dazu ist außerdem eine Anregung senkrecht zur Oberfläche notwendig. Während Strahlung, die parallel zur Ein- und Ausfallsebene des Lichts polarisiert ist, mit Ausnahme bei senkrechtem

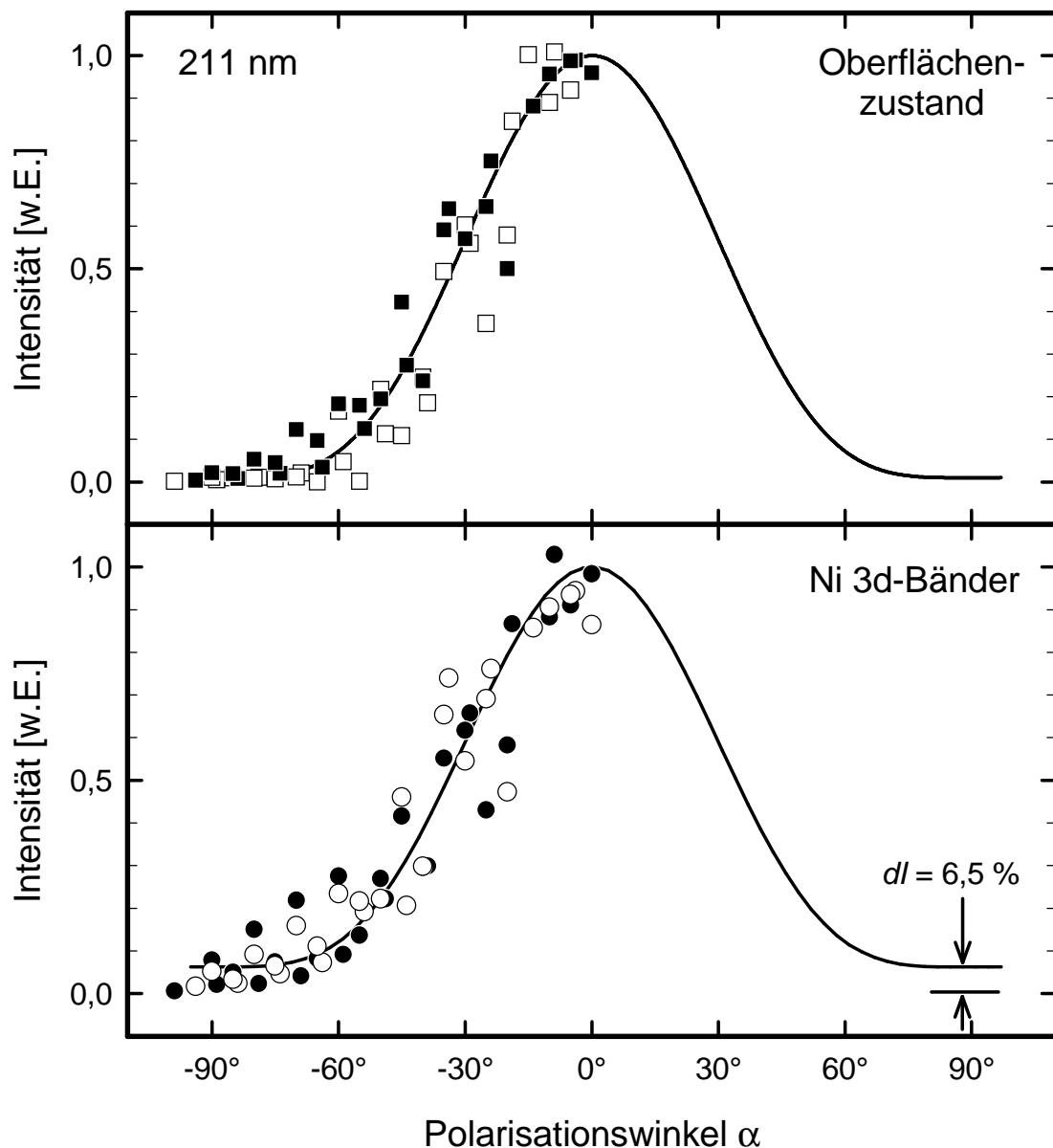


Abbildung 4.15: Polarisationsabhängigkeit der auf maximale Intensität normierten Signale des besetzten Oberflächenzustandes (oben) und des 3d-Band Untergrundes (unten) bei 211 nm Anregung ($\alpha = 0$ entspricht p-polarisierter Anregung). Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungsfunktionen der Form $a + (1-a) \cdot \cos^n(\alpha)$ mit $n = 4,7$ dar. Die gefüllten Symbole (■, ●) stehen für Detektion senkrecht zur Oberfläche und die offenen (□, ○) für Detektion 5° neben der Probennormalen.

Einfall eine solche z-Komponente besitzt, liegt senkrecht dazu polarisiertes Licht komplett in der x,y-Oberflächenebene und besitzt damit keine Komponente senkrecht zur Oberfläche. Da nun mit p-polarisierter Strahlung nach Tabelle 2.1 nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie angeregt werden kann, ist damit der Anfangszustand eines in Normalemission beobachtbaren photoinduzierten Übergangs auf Λ_1 Symmetrie festgelegt.

Aufgrund des benutzten Lichteinfallswinkels von 60° liegen Lichtanteile sowohl senkrecht (z-Richtung), als auch parallel zur Oberfläche (x, y)-Richtung vor. Die in Abbil-

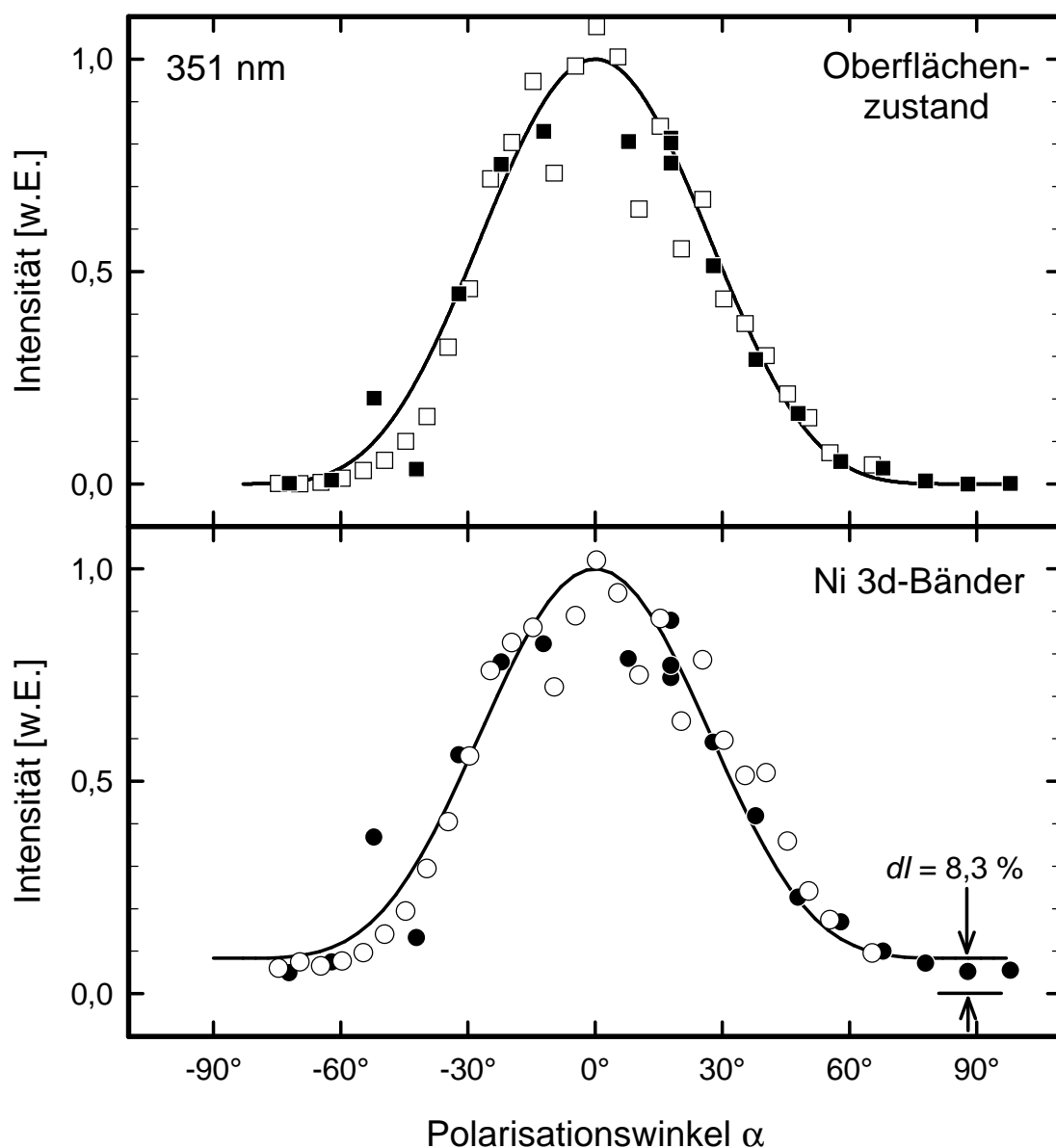


Abbildung 4.16: Polarisationsabhängigkeit der auf maximale Intensität normierten Signale des besetzten Oberflächenzustandes (oben) und der Nickel 3d-Bänder (unten) bei 351 nm Anregung. Die Anpassungsfunktion $a + (1-a) \cdot \cos^n(\alpha)$ ergibt für beide Kurven $n = 4,0$. Die gefüllten Symbole (\blacksquare , \bullet) stehen für Detektion senkrecht zur Oberfläche und die offenen (\square , \circ) für Detektion 5° neben der Probennormalen.

dung 4.15 und 4.16 gezeigte totale Emissionsunterdrückung des Oberflächenzustand-signals bei s-polarisierter Anregung folgt damit der Theorie, daß mit p-polarisiertem Licht nur Anregung zwischen Zuständen gleicher Symmetrie stattfinden kann. Mit der Photonenergie von 5,88 eV kann nach Abbildung 4.2 das Λ_1 -Band über E_{Vak} im Gegensatz zur 2-PPE nicht mehr erreicht werden. Die einzigen erreichbaren Endzustände über E_{Vak} sind evaneszente Kontinuum-Zustände mit der gleichen Symmetrie wie das benachbarte Λ_1 -Band. Daraus folgt direkt die Λ_1 -Symmetrie der beobachteten Oberflächenzustände S und S_1 , d. h. ihre Wellenfunktionen sind totalsymmetrisch bezüglich jeglicher Emissions-Spiegelebene.

4.3 ($n = 1$)-Bildladungszustand

Die wichtige Rolle von leeren elektronischen Zuständen bei dynamischen Prozessen wurde schon recht früh durch Beobachtung von elektronisch angeregten Desorptionsprozessen erkannt.

Die Existenz von Bildladungszuständen wurde schon vor einiger Zeit vorhergesagt [CCo 69] und dann durch IPE [GDB 85, SHi 86] und 2-PPE Messungen [GHH 86, GHH 87, Ste 89] nachgewiesen. Zunächst wurden grundlegende Eigenschaften wie die Bindungsenergie und effektive Masse in der Oberflächenebene untersucht. Weitere untersuchte Eigenschaften betreffen die Lebensdauer der Zustände in Abhängigkeit ihrer Quantenzahl n und der Volumenbandstruktur [FSF 90, SFE 88, SFE 90, SFF 90, SFS 90, SFF 92, MHa 93], sowie die Abhängigkeit von Adsorbaten und Temperaturänderungen [PMJ 92, MJP 93, PMM 95a, QOs 93].

Die Methode der 2-PPE ist auf Zustände zwischen E_F und E_{Vak} beschränkt. Nachteilig für die Untersuchung von Kristall- und Oberflächenzuständen ist die starke Intensitätsabhängigkeit der 2-PPE von der Lebensdauer der angeregten Zwischenzustände. Dafür bietet sie eine gegenüber der IPE deutlich höhere Energieauflösung und den Vorteil der polarisationsabhängigen Zustandsvermessung. 2-PPE kann ebenfalls dazu benutzt werden, um dynamische Prozesse direkt mit Hilfe von zeitverzögerter 2-Photon-Anregung zu beobachten [Hai 95, KHH 96, HKW 96, WKH 96, BPA 97, Wol 97]. Wegen den vergleichsweise langen Lebensdauern der untersuchten Oberflächen- und

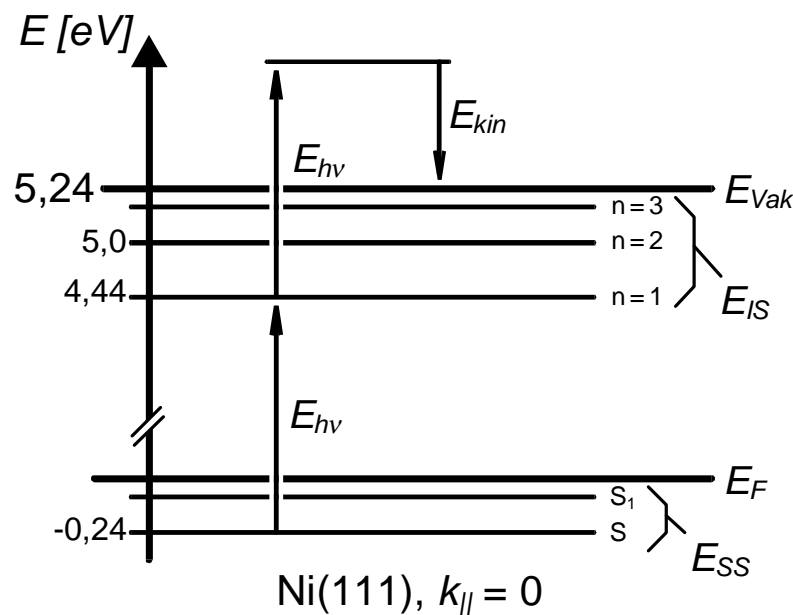


Abbildung 4.17: Energieschema der Ni(111)-Oberfläche in Normalemission mit den Bildladungszuständen $n = 1, 2, 3$ [SFS 90] und den in Abschnitt 4.2 vermessenen Oberflächenzuständen S und S_1 .

Bildladungszustände konnte daher in den vorliegenden Experimenten eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden.

Abbildung 4.17 zeigt ein Energieschema von reinem Ni(111) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ($k_{\parallel} = 0$). Die Ni(111)-Oberfläche besitzt eine Serie von Bildladungszuständen, deren Energien relativ zu E_{Vak} für $n = 1, 2$, und 3 $E_{IS} = 0,8$ eV, $0,25$ eV und $0,1$ eV betragen [SFS 90]. Zusätzlich sind die in Abschnitt 4.2 vermessenen Oberflächenzustände S und S_1 ($E_B = -0,243$ eV und $-0,094$ eV) in die Abbildung eingetragen.

Der Energieabstand zwischen Oberflächenzustand S und ($n = 1$)-Bildladungszustand beträgt bis auf etwa zwei Zehntel Elektronenvolt der Photonenergie der bereits im vorangegangenen Abschnitt benutzten 263 nm-Strahlung mit $h\nu = 4,707$ eV. In Anbetracht der großen Halbwertsbreite der Oberflächenzustände von 160 bis 180 meV sollte damit der ($n = 1$)-Bildladungszustand mit Hilfe der 263 nm-Strahlung resonant aus den Oberflächenzuständen angeregt werden können.

4.3.1 Resonante Anregung

Abbildung 4.18 zeigt ein 2-PPE Spektrum, das durch resonante Anregung mit p-polarisierter 263 nm-Strahlung gewonnen wurde. Die Probentemperatur betrug 450 K. Zur Vermeidung von Raumladungseffekten wurde eine Bestrahlungsstärke kleiner 1 mJ/cm^2 gewählt. Das führte zur Emission von weniger als einem Elektron pro Laserimpuls in den detektierten Raumwinkel $\Omega = 1,4 \cdot 10^{-3}$ rad, was etwa 2 ‰ des Halbraumes entspricht.

Da die Bildladungszustände an das Vakuumniveau angebunden sind, wird ihre Energie bezüglich des Vakuumniveaus angegeben. Das Signal an der niederenergetischen Kante (0eV-Kante) des Spektrums bilden unelastisch gestreute Elektronen, die den Kristall gerade noch verlassen können. Daher muß sie bei der Energie $-h\nu = -4,707$ eV bezüglich E_{Vak} liegen. Dadurch wird der Koordinatenursprung über die Gleichung

$$E_{Vak} - E_{0eV} = h\nu \quad (4.2)$$

festgelegt.

Abbildung 4.19 veranschaulicht die Bindung der im Spektrum beobachteten Kanten und Zustände relativ zu den drei vorkommenden Energieskalen bezüglich E_F , E_{Vak} und der 0eV-Kante. Die in Abschnitt 2.2.5 beschriebene und in den Abbildungen 4.4 und 4.5 zu beobachtende hochenergetische Abschneidekante der Photoemissionsspektren ist in Abbildung 4.18 aufgrund der hohen Signalintensität des Bildladungszustandes nicht zu erkennen. Da sie die mit der Energie $h\nu$ angeregte Fermi-Kante darstellt, wird ihre Energie sie mit E_F' gekennzeichnet. Es gilt

$$E_F' = E_F + h\nu. \quad (4.3)$$

Drei Effekte tragen zum Signal der 0eV-Kante bei. Kristallelektronen verlieren auf ihrem Weg aus dem Kristall zur Oberfläche einen Teil ihrer kinetischen Energie durch

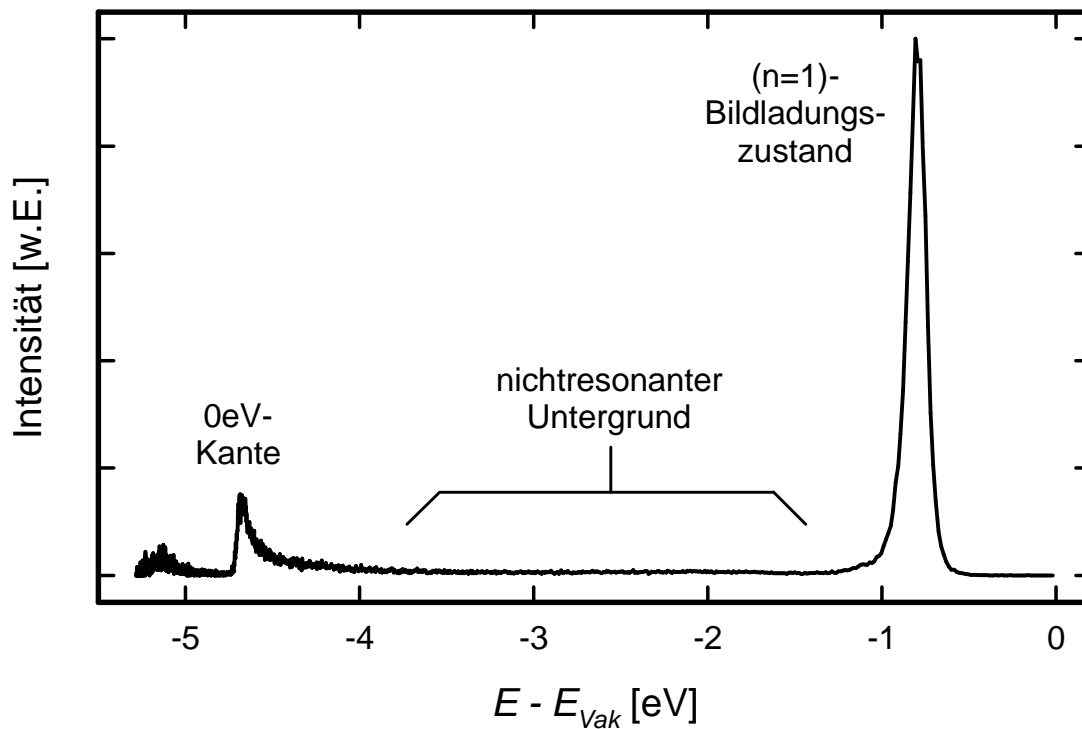


Abbildung 4.18: Resonante Anregung des $(n = 1)$ -Bildladungszustandes aus dem Oberflächenzustand S von $\text{Ni}(111)$ durch 263 nm Strahlung ($h\nu = 4,707 \text{ eV}$) bei einer Proben temperatur von 450 K . Die durch unelastisch gestreute Elektronen entstehende niederenergetische Kante liegt bei $E - E_{\text{vak}} = -h\nu$, der Bildladungszustand bei $E - E_{\text{vak}} = -0,79 \text{ eV}$.

inelastische Stöße. Weiterhin können Elektronen bei höheren Temperaturen aus dem „heißen“ Ende der Fermi-Dirac-Verteilung durch einen 1-PPE Prozeß, der gegenüber dem 2-PPE Prozeß sehr viel effizienter ist, emittiert werden. Schließlich ist ebenfalls denkbar, daß einmal in einen Bildladungszustand angeregte Elektronen nach Absorption eines zweiten Photons zurück zur Probenoberfläche emittiert werden und dort Sekundärelektronen auslösen.

Das starke Signal auf der rechten Seite bei $E_{\text{IS}} = -0,79 \text{ eV}$ stammt aus einer resonanten Elektronenanregung vom unteren Oberflächenzustand S in den $(n = 1)$ -Bildladungszustand S , aus dem die Elektronen dann nach Absorption eines zweiten Photons emittiert werden. Dieser 2-PPE Prozeß führt aufgrund der starken Besetzung des Anfangszustandes zu einer besonders starken Emission. Begünstigend für diese Anregung ist die Tatsache, daß sowohl Oberflächen- als auch Bildladungszustände räumlich an der Oberfläche lokalisiert sind und daher einen großen Überlapp der Wellenfunktionen haben.

Zwischen diesen beiden starken Signalen ist ein Untergrund festzustellen, der von nicht-resonanter 2-PPE der besetzten Zustandsdichte unterhalb E_F stammt. Er ist daher auch unter den Signalen der 0eV-Kante und des Bildladungszustandes vorhanden und reflektiert die Bandstruktur und die Oberflächenzustände S und S_1 .

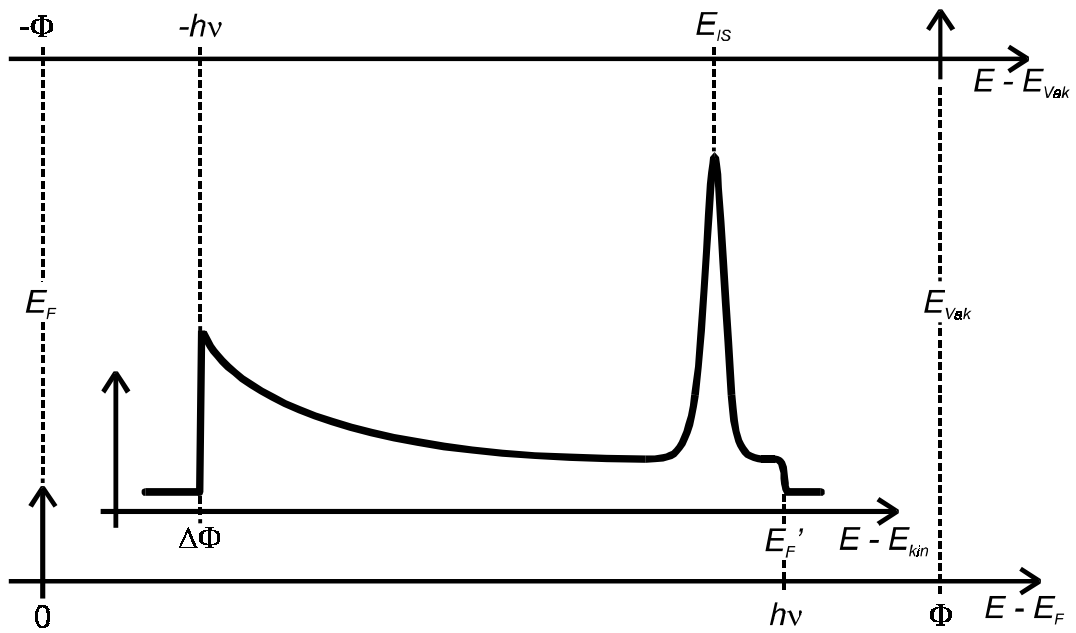


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung eines 263 nm Spektrums. Verschiedene Merkmale des Spektrums, sind bei Abhängigkeit von besetzten Kristallzuständen bezüglich der Fermikante auf der unteren Energieachse durch gestrichelte Linien markiert, Abhängigkeiten vom Vakuumniveau auf der oberen Achse. Hieraus ergeben sich die Größen zur Umrechnung zwischen den Energieskalen.

Aus Endzustands- und Photonenergie läßt sich mit $E_i + h\nu = \Phi + E_{IS}$ die Energie des Anfangszustandes E_i errechnen. Es ergibt sich $E_i = (5,24 - 0,79 - 4,707) \text{ eV} = -0,257 \text{ eV}$ bezüglich E_F , also -14 meV unterhalb von E_S . Innerhalb der Meßungenauigkeit für Φ und der 0eV-Kante kann die Anregung des ($n = 1$)-Bildladungszustandes aus dem Oberflächenzustand S als resonant bezeichnet werden. Die energetische Breite dieses Signals beträgt 120 meV FWHM. Die Spektrometerauflösung bei der beobachteten kinetischen Energie von $E_{kin} = 3,9 \text{ eV} + \Delta\Phi = 4,85 \text{ eV}$ beträgt 75 meV in Normalemission. Nach Entfaltung der als gaußförmig angenommenen Apparatefunktion ergibt sich eine Linienbreite von $(95 \pm 10) \text{ meV}$. Auch durch Anlegen einer Bremsspannung von bis zu +3,2 V wurden trotz der besseren apparativen Auflösung bei geringeren kinetischen Energien der Photoelektronen keine schmalere Linienbreiten beobachtet. Im Gegenteil, es wurde ein schwach asymmetrisches Bildladungssignal mit Linienbreiten von 120 meV (nach Entfaltung der Apparatefunktion) beobachtet. Erst die Vermessung der Dispersion enthüllt schon bei sehr kleinen Probenwinkeln $< 0,5^\circ$ eine niedrige Schulter an der niederenergetischen Seite des Bildladungszustandes als Ursache der Signalverbreiterung. Diese resultiert aus der nichtresonanten 2-Photonenemission aus den Oberflächenzuständen. Nähere Erläuterungen erfolgen weiter unten im Abschnitt Dispersion. Da der Ausgangszustand (der Oberflächenzustand S) gegenüber der gemessenen Linienbreite breit ist, kann diese Breite dem Bildladungszustand zugeordnet werden. Es ergibt sich daraus eine intrinsische Mindestlebensdauer des ($n = 1$)-Bildladungszustandes von $\tau \geq (6,9 \pm 0,6) \text{ fs}$.

Fischer *et al.* [FSF 90] vermaßen die Breite des ($n = 1$)-Bildladungszustandes bei einer Photonenergie von $h\nu = 5,21$ eV zu 107 meV. Das gemessene Spektrum wurde anschließend durch die Kombination eines lorentz- und eines gaußförmigen Anteils angepaßt. Unter der Annahme, daß eine mögliche Raumladungsverbreiterung nur Beiträge zum gaußförmigen Anteil lieferte, schlossen sie aufgrund des lorentzförmigen Anpassungsanteils auf eine intrinsische Linienbreite von (84 ± 10) meV.

Beim Vergleich dieses Wertes mit dem in der vorliegenden Arbeit bestimmten Linienbreite ist zu berücksichtigen, daß unterschiedliche Anregungsenergien verwendet wurden. Bei Photoemission aus einem bestimmten angeregten Zustandes werden bei Anregung mit unterschiedliche Energien andere Anfangszustände angeregt. Da die gemessenen Linienbreiten nicht allein von der Lebensdauer des Endzustandes sondern ebenfalls von der Zustandsdichte der Anfangszustände abhängt, sind dadurch prinzipiell unterschiedliche Linienbreiten zu erwarten. Bei der Verwendung einer Anregungsenergie von 5,21 eV wird der ($n = 1$)-Bildladungszustand aus den flach verlaufenden 3d-Bändern angeregt. Bei der resonanten Anregung aus dem stark besetzten Oberflächenzustand erscheint möglich, daß sich Form und Struktur der Oberflächenzustände auch im Signal des Bildladungszustandes widerspiegeln. Unter diesen Aspekten stimmt der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert für die Linienbreite mit dem von Fischer *et al.* innerhalb der angegebenen Meßungenauigkeiten überein.

4.3.2 Dispersion

Analog zur Dispersion der Oberflächenzustände in Abschnitt wurde die Dispersion des ($n = 1$)-Bildladungszustandes vermessen und in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Datenpunkte (◆) wurden durch Verdrehen des Probenkristalls in $\overline{\Gamma K}$ -Richtung gegen die Lichteinfallrichtung gewonnen. Die durchgezogene Linie ist eine parabolische Anpassung an die Datenpunkte im Bereich innerhalb des Intervalls $k_{\parallel} = (0 \pm 0,11) \text{ \AA}^{-1}$ um die Normalemissionsrichtung. Zum Vergleich der ermittelten Daten mit Literaturwerten wurde die von Schuppler *et al.* [SFS 90] vermessene Dispersion als gepunktete Linie eingetragen.

Die energetische Position E des Bildladungszustandes wurde bezüglich der 0eV-Kante E_{0eV} gemessen und unter Berücksichtigung der Photonenergie $h\nu = 4,707$ eV bezüglich E_{Vak} (auf der rechten Ordinate) aufgetragen. Die Umrechnung von der gemessenen kinetischen Energie zur Bindungsenergie bezüglich E_{Vak} ergibt sich aus Gleichung (4.2) zu

$$(E - E_{Vak}) = (E - E_{0eV}) - h\nu. \quad (4.4)$$

Es ist zu beachten, daß die gezeigten Datenpunkte eine Überlagerung der Dispersionen aus Grundzustand und angeregtem Zustand darstellen. Zur Beurteilung der Anregungsbedingung wurden die Dispersionen der Oberflächenzustände durch gedankliche Absorption eines Photons in den angeregten Zustand projiziert (gestrichelte Linien S' , S_1') und

bezüglich der Fermienergie auf der linken Ordinate aufgetragen. Der Zusammenhang der beiden Ordinaten ergibt sich durch die in Abschnitt 4.2.1 bestimmte Austrittsarbeit zu

$$(E - E_{\text{vak}}) = (E - E_F) - \Phi. \quad (4.5)$$

Da der Bildladungszustand bezüglich E_{vak} und die Oberflächenzustände bezüglich E_F gemessen wurden, bestimmt aus experimenteller Sicht die gegebene Austrittsarbeit die energetische Position der Dispersionen zueinander.

Abbildung 4.20 zeigt, daß die Anregung des Bildladungszustandes in Normalemission nahezu resonant aus dem niederenergetischen Oberflächenzustand S stattfindet, wo nach Abbildung 4.4 die höchste besetzte Zustandsdichte existiert. Die Energie des Bildladungszustandes bei $\bar{\Gamma}$ wurde übereinstimmend mit dem Spektrum in Abbildung 4.18 zu $E - E_{\text{vak}} = (-0,79 \pm 0,01)$ eV gemessen. Die parabelförmige Anpassung der Datenpunkte im Intervall $|k_{\parallel}| \leq 0,11 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt eine effektive Elektronenmasse von $m^*/m = 1,35 \pm 0,25$ (durchgezogene Linie). Von Schuppler *et al.* [SFS 90] wurden die experimentell

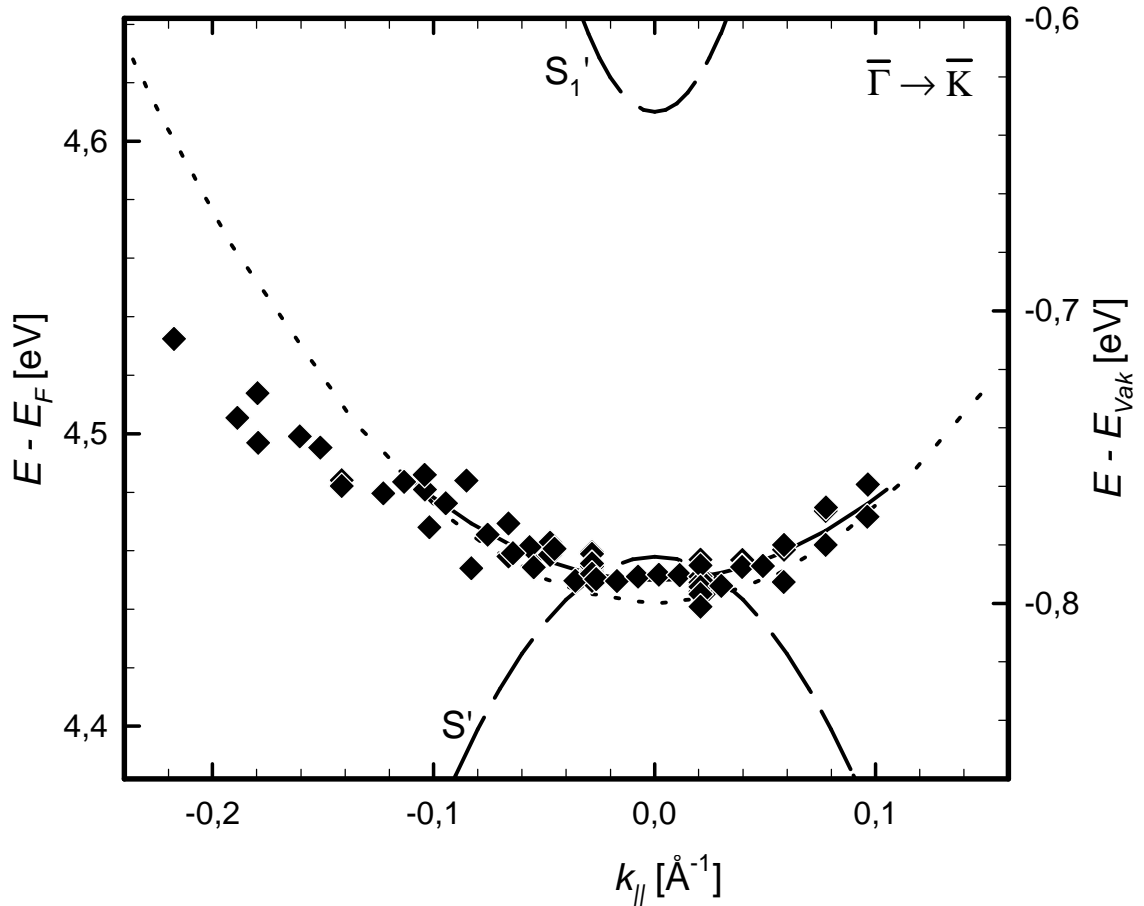


Abbildung 4.20: Dispersion des ($n = 1$)-Bildladungszustandes, experimentelle Daten (\blacklozenge) und parabolische Anpassung (durchgezogene Linie), vermessen mit p -polarisierter 263 nm Strahlung. Aufgrund der resonanten Anregung stellt sie eine Überlagerung der Dispersionen der beteiligten Oberflächenzustände $n = 0$ und $n = 1$ dar. Zusätzlich sind 2-PPE-Daten von Schuppler *et al.* [SFS 90] (gepunktet) und die Projektionen der mit $1\text{-}h\nu$ angeregten Oberflächenzustände S' und S_1' (gestrichelt) eingezeichnet.

bestimmten Werte $E(\bar{\Gamma}) = -0,80$ eV und $m^*/m = 1,12$ angegeben (gepunktet eingezeichnet). Da der Bildladungszustand am Vakuumniveau und die Oberflächenzustände am Fermi-niveau fixiert sind, wird die Resonanzbedingung der Anregung entscheidend von der Austrittsarbeit bestimmt. Die Bestimmung der Energiedispersion des Bildladungszustandes hängt damit von der Genauigkeit der Bestimmung der Austrittsarbeit ab. Diese beträgt für den benutzten Wert aus der Anpassung der 351 und 210 nm-Spektren durch das Anpassungsmodell (3.14) $(5,24 \pm 0,01)$ eV.

Bei $|k_{||}| = 0,11$ bis $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ steigt die gemessene Energie des Bildladungszustandes nicht weiter parabelförmig mit $|k_{||}|$ an, sondern bleibt etwa konstant. Da S_1 bei diesem $k_{||}$ nicht mehr besetzt ist, und das 3d-Band sehr flach verläuft, kommt als Ursache dafür der steigende energetische Abstand zum Oberflächenzustand S in Frage: Die Resonanzbedingung mit S geht mit steigendem $k_{||}$ zunehmend verloren, so daß der Bildladungszustand nicht mehr resonant, sondern nur noch aus dem 3d-Band angeregt wird. Der energetischen Abstand des Bildladungszustandes zu S' wächst im Intervall $|k_{||}| = 0,11$ bis $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ von 140 auf 270 meV an, während die beobachtete Halbwertsbreite 180 meV bei $0,11 \text{ \AA}^{-1}$ und 210 meV bei $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ beträgt. Die Zustandsdichte der besetzten Zustände sinkt also in diesem Intervall etwa auf das Niveau des 3d-Bandes ab und die Anregung wird nichtresonant.

Wird der Bildladungszustand nichtresonant angeregt, so ist zu erwarten, daß die maximale PE-Intensität zwischen der maximalen anzuregenden Anfangszustandsdichte ($E_{S'} = E_S + h\nu$) und Endzustandsdichte E_{IS} liegt. Da sich mit wachsendem $|k_{||}|$ der Energieabstand zwischen Anfangs- und Endzustand vergrößert, verläuft die hier gemessene Dispersion des Bildladungszustandes flacher als die tatsächliche. Damit relativiert sich die Abweichung der hier bestimmten m/m^* -Werte zu den von denen von Schuppler *et al.*

Bei nichtresonanter Anregung des Bildladungszustandes werden die besetzten Zustände unterhalb von E_F – ebenfalls nichtresonant emittiert – deutlicher in den Spektren hervortreten. Abbildung 4.21 zeigt ein Spektrum, das unter einem Emissionswinkel von 7° aufgenommen wurde. Das entspricht bei der Energie des Intensitätsmaximums von $E - E_{Vak} = -0,73$ eV einem $k_{||} = 0,132 \text{ \AA}^{-1}$. Bei diesem $k_{||}$ ist der Oberflächenzustand S_1 unbesetzt und S liegt bei $E_S = -0,41$ eV bezüglich E_F , also bei $E_{S'} = -0,94$ eV bezüglich E_{Vak} . Zusätzlich ist – unter Voraussetzung der Austrittsarbeit Φ – die Projektion der Fermienergie

$$E_F' = E_F + h\nu - \Phi = -0,533 \text{ eV} \quad (4.6)$$

bezüglich des Vakuumniveaus eingezeichnet. Die nichtresonante 2-PPE aus dem besetzten Oberflächenzustand ist als Schulter bei 205 meV unterhalb des Bildladungssignals zu erkennen. Die Intensität oberhalb E_F' entsteht durch hohes Grundrauschen der hier verwendeten analogen Meßwertaufnahme.

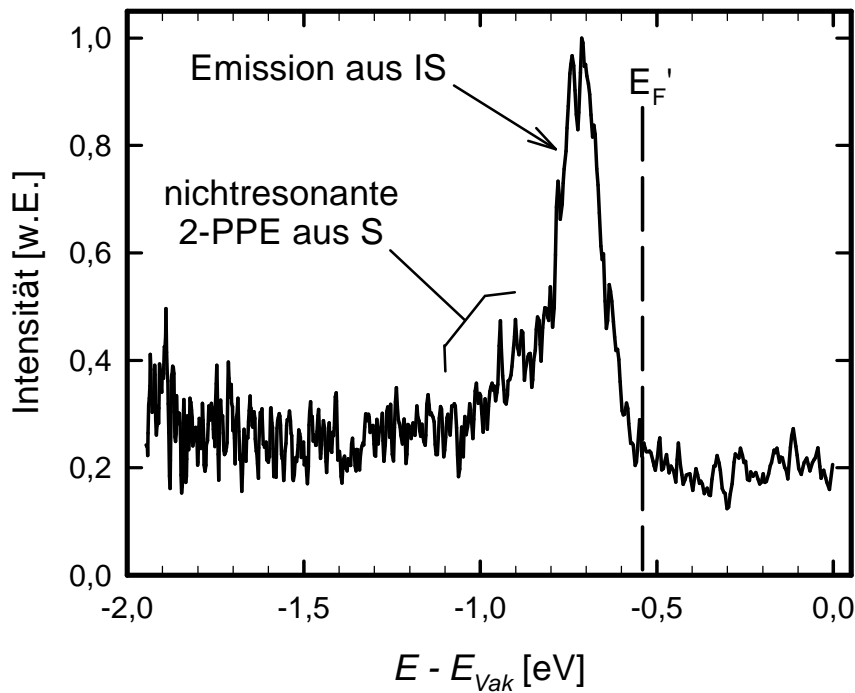


Abbildung 4.21: Bildladungszustand aus 263 nm-Anregung ($h\nu = 4,707$ eV) unter 7° Emissionswinkel ($k_{||} = 0,132 \text{ \AA}^{-1}$) mit projizierter Fermikante $E_F' = E_F + h\nu - \Phi = -0,533$ eV, wobei $\Phi = (5,24 \pm 0,01)$ eV. Gekennzeichnet sind die nichtresonant angeregte Emission des Bildladungszustandes und die nichtresonante 2-PPE aus dem besetzten Oberflächenzustand S.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit

Die Abhängigkeit der 263 nm-Spektren von der Proben temperatur T_{Pr} zeigt Abbildung 4.22. Damit die Signalentwicklung an der 0 eV-Kante leichter zu diskutieren ist, wurde die Darstellung in Abhängigkeit von der detektierten kinetischen Energie gewählt. Die Anregungsintensität wurde während der gesamten Meßreihe konstant gehalten.

Die Signalintensität des Bildladungszustandes nimmt mit steigender Temperatur ab. Dabei bleibt die Linienform unterhalb $T_{Pr} = 560$ K konstant und verläuft bei höherer Temperatur deutlich flacher. Über 650 K verschiebt sich das Signalmaximum zusätzlich zu höheren Energien. Das Signal der 0 eV-Kante nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. Bei Temperaturen über 500 K verschiebt sich die niederenergetische Abschneidekante zunehmend zu niedrigeren Energien. Ab etwa 600 K wird das Signal der 0 eV-Kante immer stärker deformiert und ein neues Signal wird links von der 0 eV-Kante sichtbar.

Die gesamte Signalintensität bei Temperaturen über 450 K wird so groß, daß der wechselwirkungsfreie Flug der Photoelektronen entlang der Flugstrecke nicht mehr gewährleistet ist. Dann erfahren die Elektronen eines Signalimpulses eine derartige elektrostatische Abstoßung voneinander, daß die langsamsten Elektronen (von der 0 eV-

Kante) den Detektor später erreichen, als durch die beschleunigende Potentialdifferenz zwischen Probe und Flugrohr zu erwarten wäre. Die Folge ist eine Verschiebung der 0eV-Kante zu niedrigeren Energien. Die Raumladungsabstoßung im Flugrohr nimmt bei weiter steigender Photoelektronenkonzentration derart zu, daß Sekundärelektronen in den Wänden der Flugstrecke ausgelöst werden und als neues Signal links von der 0eV-Kante detektiert werden können. Eine Auswirkung auf die schnellen Elektronen vom

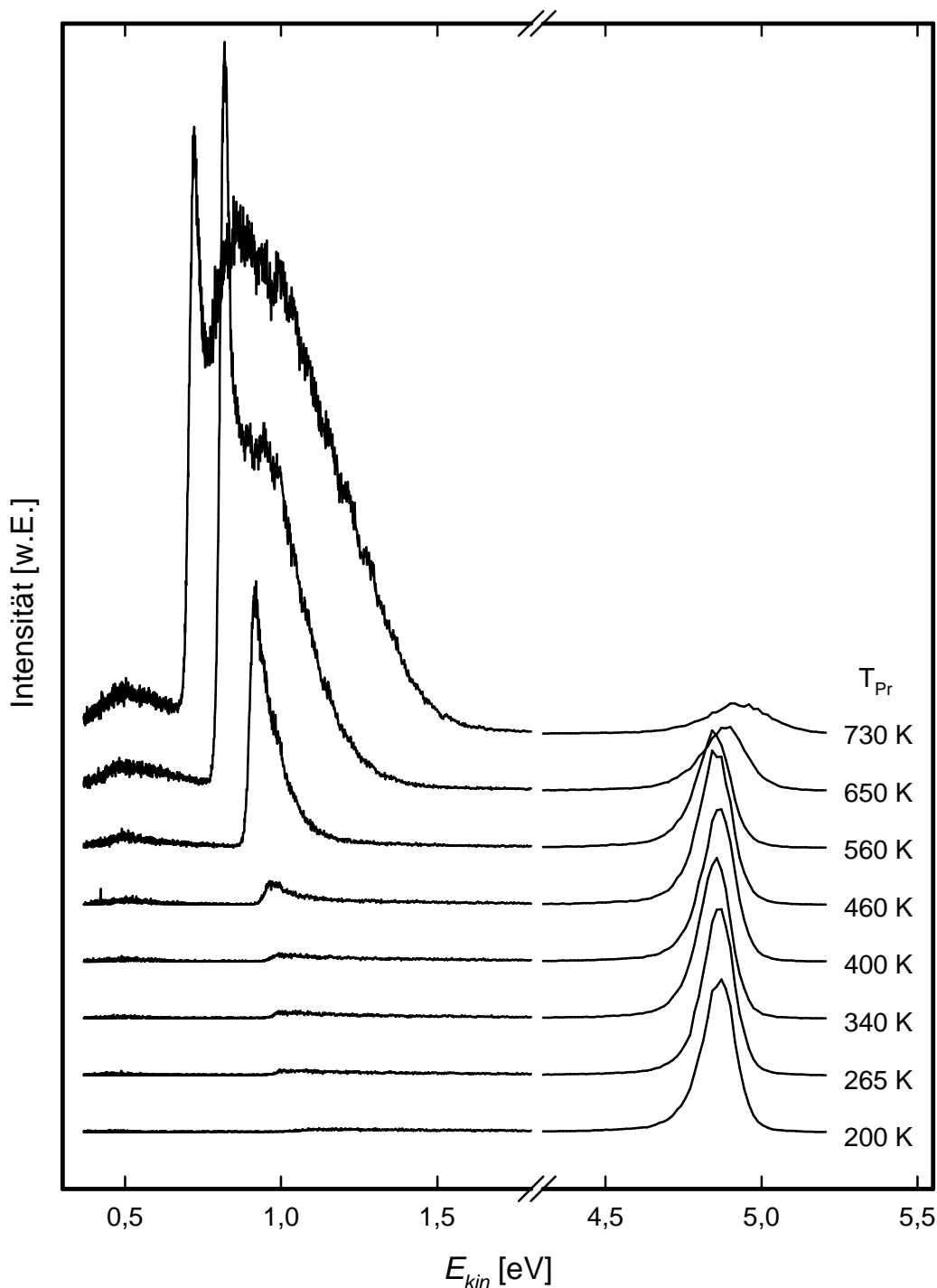


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit der Signale von Bildladungszustand und 0eV-Kante bei Anregung mit 263 nm.

Bildladungszustand ist in diesem Fall ebenfalls möglich, so daß sie auf den Detektor zu beschleunigt werden. Eine Verschiebung des Bildladungssignals zu höheren Energien ist die Folge.

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der in Abbildung 4.23 gezeigten integralen Signalintensitäten von der Proben temperatur untersucht und diskutiert. Die Symbole markieren die integralen Intensitäten des Bildladungszustandes bis zur oberen Anregungsgrenze E_F bei $E_{kin} = 5,1$ eV (●), der 0eV-Kante ab der jeweiligen niederenergetischen Abschneidekante (◆) und von nichtresonant emittierten Elektronen zwischen dem Integrationsbereich der 0eV-Kante und des Bildladungszustandes (■). Die Integrationsbereiche als kinetische Elektronenenergie und bezüglich des Vakuumniveaus zeigt die folgende Tabelle.

	E_{kin} [eV]	$E - E_{Vak}$ [eV]	ΔE [eV]
Bildladungszustand (●)	4,2 .. 5,1	-1,44 .. -0,54	0,9
0eV-Kante (◆)	Kante .. 3,0	$\leq -4,71$.. -2,64	$\geq 2,07$
nichtresonant emittiertes Signal (■)	3,2 .. 4,2	-2,44 .. -1,44	1,0

Das nichtresonant emittierte 2-PPE Signal ist über den betrachteten Temperaturbereich hinweg konstant. Es ist daher anzunehmen, daß die Zustände des betroffenen 3d-Bandes – zumindest im angeregten Energiebereich – und die entsprechenden Zwischenzustände bezüglich Energie und Zustandsdichte unabhängig von der Kristalltemperatur sind.

Das Signal der 0eV-Kante verläuft bei niedrigeren Temperaturen relativ flach (Kurve „A“) und steigt oberhalb von 450 K stark an (Kurve „B“). Ist in dem 0eV-Signal ein Beitrag durch 1-PPE aus dem hochenergetischen Teil der Fermiverteilung enthalten, so sollte hierdurch eine etwa exponentielle Signalsteigerung mit der Temperatur stattfinden. Kurve „B“ ist eine Anpassung der Daten über 450 K durch ein Integral über die Fermi-Dirac-Funktion. Für die Integration wurde ein Energiebereich gewählt, aus dem Elektronen mit der Photonenergie von $h\nu = 4,707$ eV durch 1-Photon-Absorption über das Vakuumniveau angeregt werden können. Kurve „C“ stellt die Summe der Kurven „A“ und „B“ dar.

Die Kurvenanpassung der 0eV-Kante geschieht aufgrund der Annahme, daß die Intensitätssteigerung für hohe Temperaturen durch 1-PPE aus dem hochenergetischen Ende der Fermi-Dirac-Funktion hervorgerufen wird. Es werden nur „heiße“ Elektronen mit einer thermischen Energie $E_{th} \geq \Phi - h\nu = 0,533$ eV detektiert, bei der die Oberflächenzustände in Normalemission nicht mehr zur Zustandsdichte beitragen. Daher genügt die Annahme einer wurzelförmigen 3d-Zustandsdichte für die Verteilung der besetzten Zustände. Als freie Parameter wurden die Emissionsintensität und die energetische Lage der zu überwindenden Potentialbarriere bestimmt. Es ergibt sich hier ein Wert von $\Phi = 5,19$ eV. Die Abweichung von der in Abschnitt 4.2.1 bestimmten Austrittsarbeit beträgt also

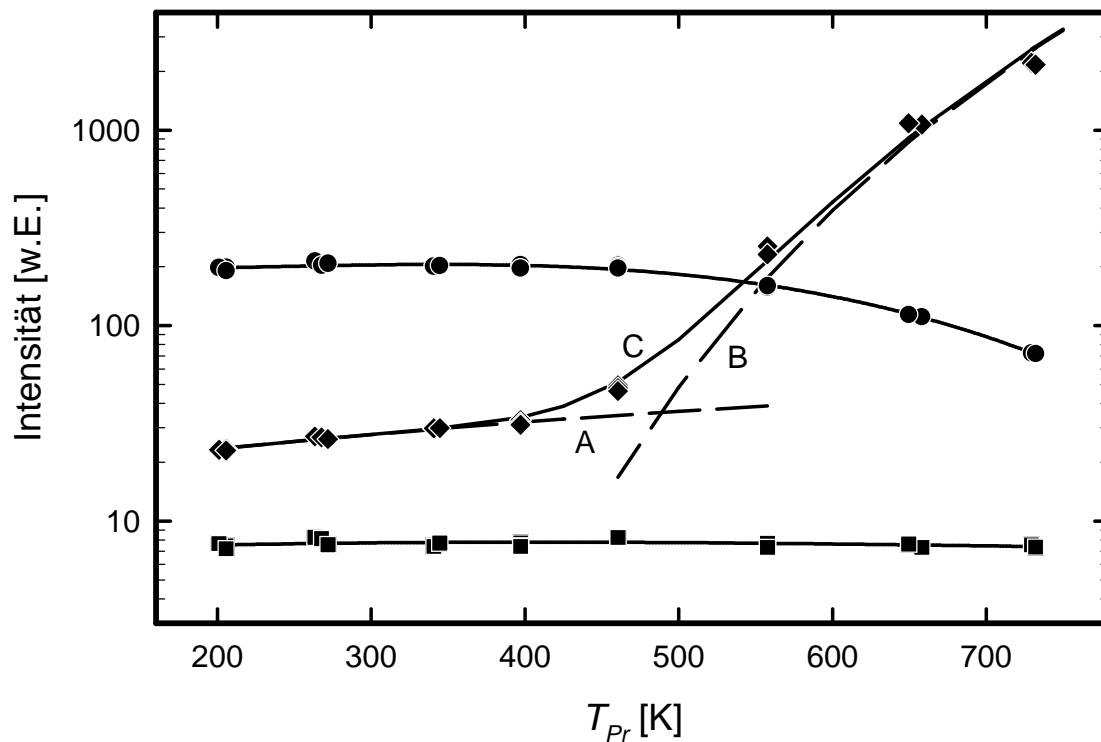


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Signalintensität von Bildladungszustand (●), nicht-resonant emittierten Elektronen (■) und der 0eV-Kante (◆) von der Probentemperatur T_{Pr} . Die durchgezogene Linie zeigt eine exponentielle Intensitätsanpassung an die 0eV-Kante.

50 meV. Sie reduziert sich, wenn berücksichtigt wird, daß bei steigenden Emissionsraten – also mit steigender Probentemperatur – durch Raumladungsabstoßung immer mehr angeregte Elektronen nicht mehr am Detektor ankommen. Damit erscheint die Annahme plausibel, daß die Signalerhöhung der 0eV-Kante bei steigender Probentemperatur durch die zunehmende 1-Photonen-Photoemission aus dem hochenergetischen Ende der Fermi-Dirac-Verteilung stammt.

Unterhalb von 450 K liefert die 1-PPE aus dem hochenergetischen Teil der Fermi-Dirac-Verteilung keinen signifikanten Beitrag zum Signal der 0eV-Kante. Der weitere geringfügige Abfall der 0eV-Intensität bei tiefen Temperaturen wird in den Spektren durch eine stetige Verschiebung der 0eV-Kante zu höherer Energie unter $T_{Pr} = 400$ K verursacht, die nicht durch Raumladungsabstoßung zu erklären ist. Durch diese Verschiebung wird der energetische Integrationsbereich des Signals immer schmaler. Infolgedessen können immer weniger unelastisch gestreute Elektronen emittiert werden und das Gesamtsignal nimmt ab. Diese Verschiebung deutet auf eine Erhöhung der Probenaustrittsarbeit durch zunehmende Kontamination der Oberfläche während der sich abkühlenden Probe hin. Dabei bliebe die energetische Position des Bildladungssignals bei der verwendeten Auftragung gegen die kinetischer Energie konstant, während die Signalintensität abnehmen sollte. Tatsächlich nimmt die Intensität der 0eV-Kante bei tiefen Temperaturen gegenüber derjenigen bei $T_{Pr} = 340$ K um 8 % ab. Eine systematische Untersuchung des

Signalverhaltens bei CO-Kontaminierung der Oberfläche in Abschnitt 4.4.2 (siehe Abbildung 4.36) zeigt, daß diese Signalabnahme mit einer Verschiebung der Austrittsarbeit um 60 meV einhergeht. Wird nun beim 400 K Spektrum die untere Integrationsgrenze um 60 meV nach oben verschoben, so verringert sich die Signalintensität des 0eV Signals um 20 %, wie es auch in Abbildung 4.23 zu erkennen ist. Damit ist der Verlauf der 0eV-Intensität auch für Temperaturen unter 400 K geklärt. Insgesamt wird mit der Summe der Kurven „A“ und „B“ der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der 0eV-Kante qualitativ und quantitativ sehr gut beschrieben.

Zur Diskussion der Signalveränderung des Bildladungszustandes in Abbildung 4.22 ist eine Detailvergrößerung für die vier höchsten Temperaturen in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Spektren des Bildladungszustandes zeigen bei niedrigeren Temperaturen gleiche Intensität und Lage wie das bei $T_{Pr} = 460$ K. Die Signalintensität des Bildladungszustandes ist bis $T_{Pr} = 460$ K etwa konstant und fällt bei weiter steigendem T_{Pr} bis 750 K nahezu linear auf 36 % seiner maximalen Stärke ab. Zusätzlich beginnt sich das Signal ab etwa 600 K zu höheren Energien zu verschieben.

Eine Signalabnahme über Phononwechselwirkung im Festkörper wird durch den Debye-Waller-Faktor (2.79) beschrieben. Zu seiner Berechnung für Ni(111) wurde Δk durch den kleinst möglichen reziproken Kristall-Gittervektor senkrecht zur (111)-Oberfläche

$$G_{Ni(111)} = 2\pi \cdot \sqrt{3}/a_{Ni} ,$$

mit der Gitterkonstanten $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$ ersetzt. Nach Einsetzen der Debye-Temperatur

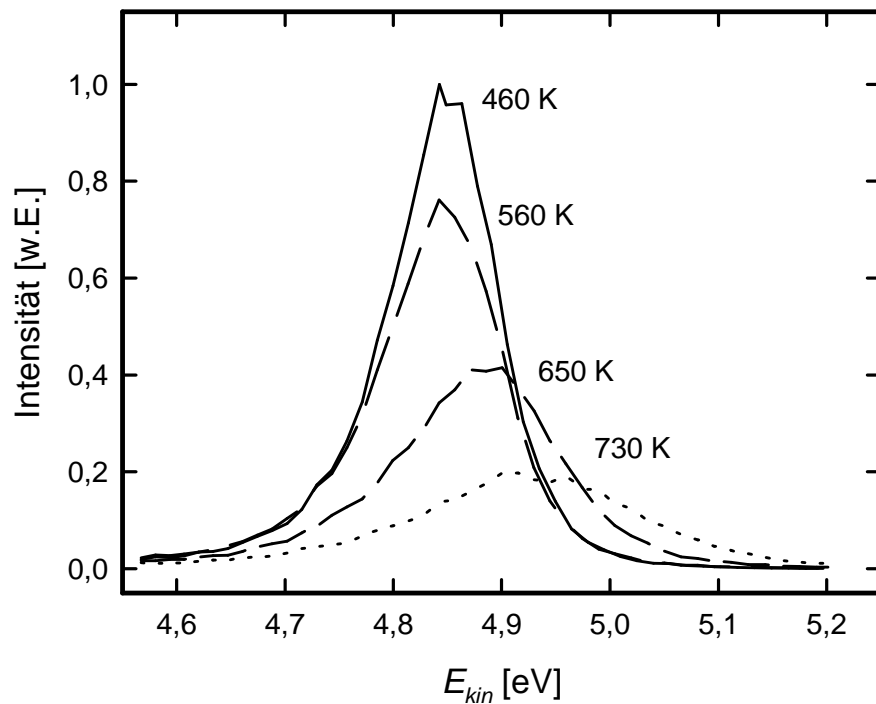


Abbildung 4.24: Signal des Bildladungszustandes aus Abbildung 4. bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen T_{Pr} . Intensität und Lage bei tieferen Temperaturen als 460 K sind konstant.

$\Theta_D = 450$ K und Atommasse $M_A = 58,7$ von Nickel [Kit 88] ergeben sich die in Tabelle 4.2 gezeigten theoretischen Werte.

Tabelle 4.2: Vergleich der Signalabschwächung durch Phononwechselwirkung der experimentellen Daten in Abbildung 4.23 und 4.21 mit dem Debye-Waller-Faktor (2.79) für Ni(111).

Kristalltemperatur T_{Pr} [K]	Signalintensität	
	Experiment $I(T_{Pr})/I(460\text{K})$	Debye-Waller-Faktor $I(T_{Pr}) = e^{-2W(T_{Pr})}$
460	100,0 %	94,6 %
560	77,5 %	92,9 %
650	56,6 %	91,3 %
730	35,8 %	89,8 %

Aufgrund des Debye-Waller-Faktors ist mit steigender Temperatur eine exponentielle Signalabnahme zu erwarten. Unter Annahme von $I(T_{Pr}) = I_0 \cdot \exp(b \cdot T_{Pr})$ ergibt sich $b = -33 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Für reine Phononstreuung ist b nach Gleichung (2.79) für hohe Temperaturen $T_{Pr} \gg \Theta_D$ durch

$$b = \frac{3\hbar^2 |\Delta \mathbf{k}|^2}{M_A k_B \Theta_D^2} \quad (4.7)$$

gegeben. Daraus ergibt sich für Ni(111) $b = -1,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert paßt nicht mit der experimentellen Intensitätsabnahme überein. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Shockley-artigen Oberflächenzustände von Cu(111), Ag(111) und Au(111) wenige 100 meV unter E_F ergaben die Werte in Tabelle 4.3 [PMM 95b].

Tabelle 4.3: Signalintensitätsabhängigkeit des Shockley-artigen Oberflächenzustandes von der Kristalltemperatur bei verschiedenen Materialien experimentell und nach Gleichung (4.7) [PMM 95b].

	Kristallparameter			b [K⁻¹]	b [K⁻¹]
	Θ_D [K]	M_A	a [Å]	experimentell	nach (4.7)
Cu(111)	343	63,546	3,61	$-12 \cdot 10^{-4}$	$-1,77 \cdot 10^{-4}$
Ag(111)	225	107,87	4,09	$-25 \cdot 10^{-4}$	$-1,89 \cdot 10^{-4}$
Au(111)	165	196,97	4,08	$-23 \cdot 10^{-4}$	$-1,93 \cdot 10^{-4}$

Auch hier stimmen die experimentellen Werte nicht mit den theoretischen überein. Trotzdem sind die experimentellen Daten für Cu(111), Ag(111) und Au(111) mit denen des Bildladungszustandes von Ni(111) in etwa konsistent. Das gleiche gilt für die errechneten Daten. Aufgrund der Randlage der Oberflächenatome können ihre Schwingungsamplituden deutlich größer sein, als im Volumen. Durch Anpassen der Rechnungen an die experimentellen Daten lassen sich „effektive“ Oberflächen-Debyetemperaturen Θ_D^S bestimmen. Für Ni(111) ergibt sich $\Theta_D^S = 146$ K. Da Bildladungszustände vor der

Kristalloberfläche lokalisiert sind, ist die Gültigkeit des Debye-Waller-Modells für sie allerdings anzuzweifeln. Zudem sollte die Signalintensität exponentiell und stetig auch schon bei tiefen Temperaturen abnehmen. Im vorliegenden Experiment ist aber eine Signalabnahme erst ab einer Kristalltemperatur von ≥ 460 K zu beobachten. Dies deutet auf andere Mechanismen des Zerfalls hin. Der Einfluß der Elektronen- und Atomauslenkungen auf das Kristallpotential an der Oberfläche sowie eventuelle energetische Verschiebungen der Anfangszustände könnten weitere mögliche Ursachen sein.

Die gemessene Halbwertsbreite des Bildladungssignals steigt von 120 meV bei $T_{Pr} \leq 460$ K auf 230 meV bei 730 K an und die Signalmaxima erscheinen um 40 meV bei 650 K und 95 meV bei 730 K verschoben. Aufgrund der Phononstreuung werden mit steigender Temperatur zunehmend Photoelektronen aus anderen kristallographischen Richtungen in den detektierten Winkelbereich gestreut (siehe Abschnitt 2.6.3). Bei der verwendeten 2-PPE Methode kommt als Ursache für diese zusätzliche Intensität nur der nach oben dispergierende Bildladungszustand selbst in Frage. Zunehmende Streuung von Elektronen aus steileren Bereichen der Dispersion führt bei konstanter Winkelauflösung des Detektors zu einem energetisch breiter werdenden Signal (siehe Abschnitt 2.6.2, Abbildung 2.18). Außerdem liegt die zusätzliche Intensität des in Normalemission beobachteten Zustandes durch die positive Dispersion bei höheren Energien, was eine Verschiebung des Signals zur Folge hat. Damit ist die Signalveränderung des ($n = 1$)-Bildladungszustandes bei hohen Temperaturen qualitativ erklärt.

4.3.4 Polarisationsabhängigkeit

Die Änderung der Anregungspolarisation bewirkt, daß aufgrund der Auswahlregeln Anfangszustände anderer Symmetrie angeregt werden können. Sind im angeregten Energiebereich symmetrische und antisymmetrische Zustände nicht gleichverteilt, so sollte das zu einer unterschiedlichen Anzahl angeregter Elektronen und damit auch unelastisch gestreuter Elektronen führen. Bei p-polarisierter Anregung können sowohl totalsymmetrische (Λ_1) als auch antisymmetrische (Λ_3), mit s-polarisierter Anregung nur antisymmetrische Anfangszustände angeregt werden (Tabelle 2.2).

Ein Spektrum, das durch Anregung mit s-polarisierter 263 nm Strahlung aufgenommen wurde, zeigt Abbildung 4.25. Das Signal des Bildladungszustandes ist nicht mehr zu beobachten, wodurch das höherenergetische Ende des Spektrums zum Vorschein kommt. Es liegt bei $E - E_{Vac} = \Phi - h\nu = 0,533$ eV. Die linke Grenze bildet nach wie vor die 0eV-Kante. Sie definiert über $E - E_{Vac} = E_{kin} - (h\nu - \Delta\Phi) = 4,707$ eV die energetische Lage des Spektrums bezüglich E_{Vac} . Das Verschwinden des Bildladungszustandsignals ist in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln, daß die Anregung eines Λ_1 -symmetrischen Zustandes nur mit einem Polarisationsanteil parallel zur Spiegelebene möglich ist (siehe Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2).

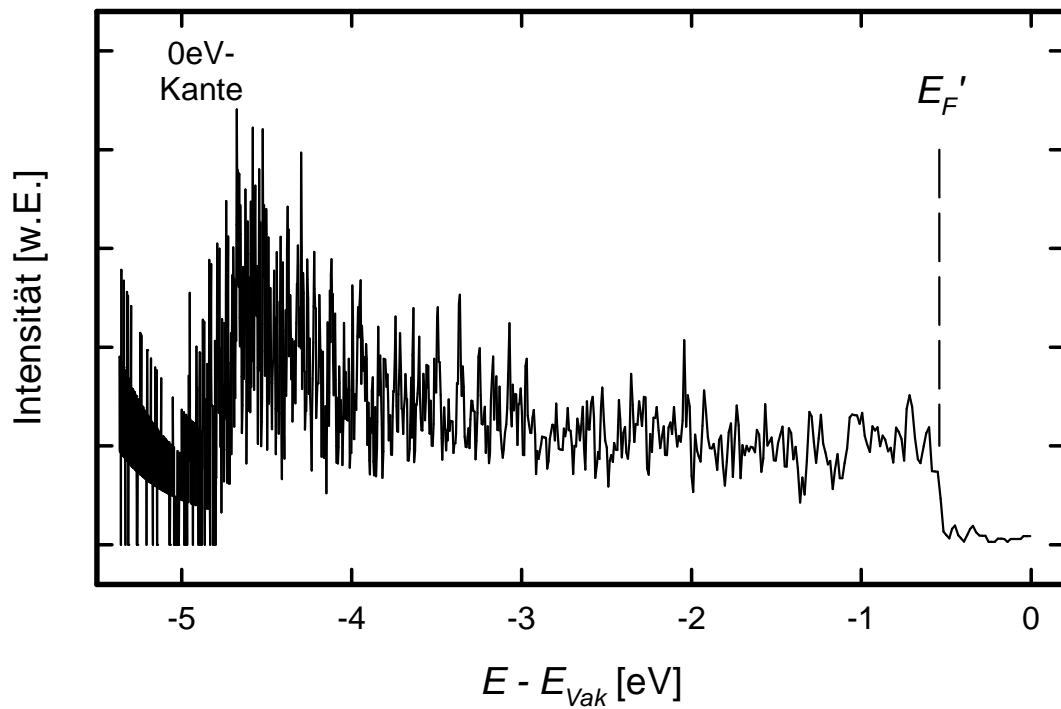


Abbildung 4.25: PE-Spektrum von Ni(111), angeregt mit s-polarisierter 263 nm Strahlung.

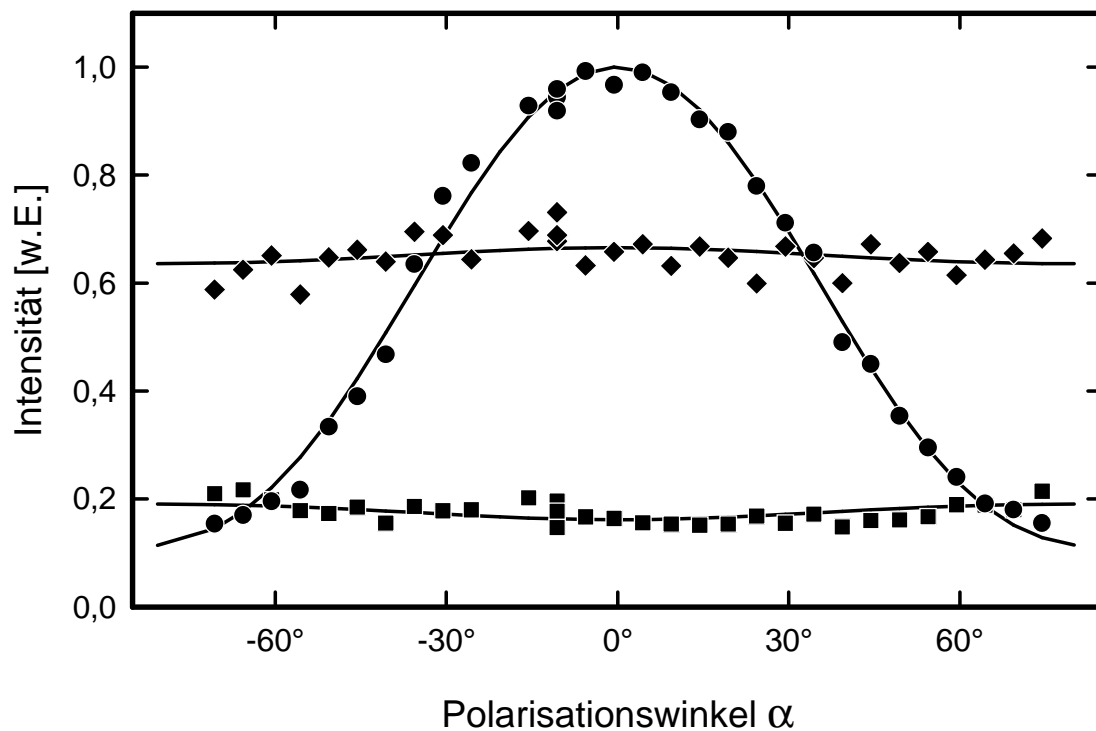


Abbildung 4.26: Abhängigkeit der Signalintensitäten von Bildladungszustand ●, nicht-resonant emittierten Elektronen ■ und der 0eV-Kante ◆ von der Polarisation der anregenden 263 nm-Strahlung zwischen $\alpha = 0^\circ$ (p-polarisiert) und $\pm 90^\circ$ (s-polarisiert). Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen der Form $I_0 + I_1 \cdot \cos^x \alpha$ mit $x = (2,95 \pm 0,05)$ dar.

Abbildung 4.26 zeigt die Variation der Signalintensitäten bei Änderung der Polarisationsrichtung des anregenden Laserimpulses. Die Symbole beschreiben Meßdaten derselben Energieintervalle bezüglich der 0eV-Kante wie bei der Temperaturabhängigkeit in Abbildung 4.23. Dabei wurde das nichtresonante Signal (■) nicht von den Intensitäten für 0eV-Kante und Bildladungszustand (◆, ●) abgezogen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Form

$$I_0 + I_1 \cdot \cos^x \alpha, \quad (4.8)$$

mit dem Parameter $x = (2,95 \pm 0,05)$ für alle drei Datenreihen. Das Signal des Bildladungszustandes zeigt, wie nach Abbildung 4.25 zu erwarten, eine starke Polarisationsabhängigkeit. Seine Intensität ist bei p-polarisiertem Licht maximal und sinkt bei s-polarisiertem Licht unter das Niveau des energetisch benachbarten nichtresonanten Untergrundes ab.

Die Anpassung der Datenpunkte für die 0eV-Kante durch Funktion (4.8) ergibt für den Übergang von p- zu s-polarisierter Anregung einen Intensitätsabfall von 4 %. Dieser Wert liegt innerhalb der Standardabweichung (Streuung) von 4,7 % um die angepaßte Funktion, so daß die Signalstärke als etwa konstant angesehen werden kann. Das über einen benachbarten Energiebereich integrierte Signal der nichtresonant emittierten Elektronen ist bei s-polarisierter Anregung etwa 17 % größer, als bei p-polarisierter Anregung.

4.3.5 Leistungsabhängigkeit

Die Abhängigkeit des Bildladungszustandssignals von der eingestrahnten Bestrahlungsleistung zeigt Abbildung 4.27. Zur resonanten Anregung des Bildladungszustandes wurde wieder p-polarisierte 263 nm-Strahlung verwendet, die beleuchtete Fläche betrug $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Die Kristalltemperatur betrug 330 K. Die Spektren wurden unter einem Winkel von 7° zur Oberflächennormalen detektiert, so daß der Oberflächenzustand aufgrund seiner Dispersion (Abschnitt 4.3.2) bei $E - E_{\text{Vak}} = -0,71 \text{ eV}$ erscheint. Die höherenergetische Abschneidekante E_F liegt bei $E - E_{\text{Vak}} = -0,533 \text{ eV}$.

Die Signalintensität aus 1-Photon-Photoemission hängt generell nicht von der Bestrahlungsleistung ab, sondern nur von der eingestrahnten Energie, d. h. der Photonenanzahl pro Laserimpuls. Im Gegensatz dazu ist das Signal aus 2-PPE quadratisch von der Laserimpulsleistung abhängig, da hier die Emission zusätzlich von der Wahrscheinlichkeit abhängt, daß ein zweites Photon vom Elektron innerhalb der Laserimpulsdauer absorbiert wird (vergleiche Abschnitt 2.2.1).

Abbildung 4.28 zeigt die Abhängigkeit des Bildladungszustandssignals von der eingestrahnten Laserleistung. Die integrale Signalintensität des Bildladungszustandes wurde dafür doppeltlogarithmisch gegen die eingestrahlte Laserimpulsleistung P aufgetragen.

Aufgrund obiger Überlegungen ist eine quadratische Abhängigkeit der Intensität von der Impulsleistung zu erwarten. Die Steigung der eingezeichneten Regressionsgeraden beträgt 2,1, was obige Erwartung sehr gut bestätigt. Aufgrund der Schwierigkeit, das Bildladungszustandssignal vom restlichen Spektrum zu separieren, wurde dabei der Punkt mit der höchsten Anregungsleistung nicht berücksichtigt. Damit ist nachgewiesen, daß das beobachtete Signal tatsächlich aus 2-Photon Photoemission stammt.

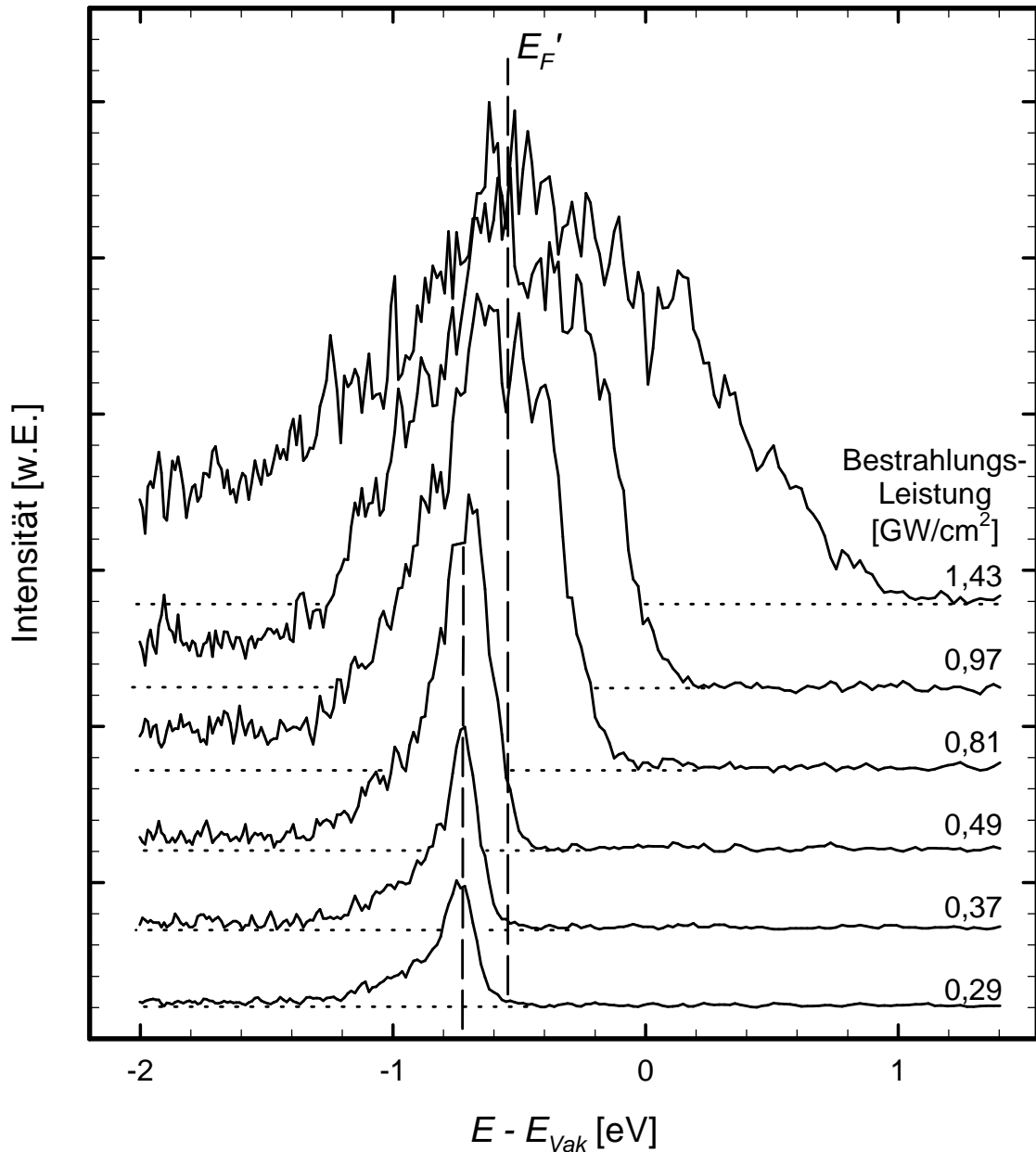


Abbildung 4.27: Signal des Bildladungszustandes bei unterschiedlicher Anregungsleistung. Die den einzelnen Spektren entsprechende Laserleistung ist in GW/cm^2 angegeben. Die beleuchtete Fläche auf der Oberfläche beträgt $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Der Detektionswinkel beträgt 7° zur Oberflächennormalen. Das Bildladungszustandssignal liegt bei $E - E_{\text{vak}} = -0,71 \text{ eV}$, die um $h\nu$ hochprojizierte Fermikante E_F' bei $-0,533 \text{ eV}$.

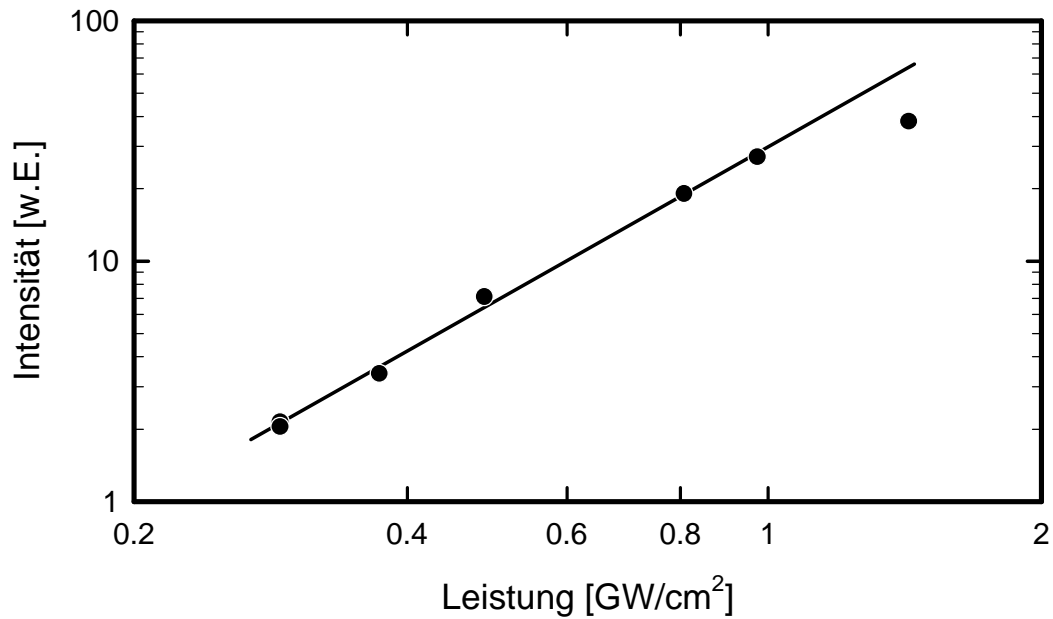


Abbildung 4.28: Signalstärke des Bildladungs Zustandes in Abhängigkeit der ein-
gestrahlten Laserintensität in doppeltlogarithmischer Auftragung. Erwartet wird eine
quadratische Abhängigkeit. Die Steigung der eingezeichneten Regressionsgeraden
ergibt $I \sim P^{2,1}$.

Bei zunehmender Bestrahlungsstärke ist neben einer starken Signalerhöhung eine deutliche Verbreiterung und ab etwa $0,4 \text{ GW/cm}^2$ eine leichte Verschiebung des Signalschwerpunktes zu höherer Energie zu beobachten. Ab einer Bestrahlungsleistung von $0,5 \text{ GW/cm}^2$ wird auch zunehmend Signalintensität über der Emissionsgrenze E_F' detektiert, was durch 2-PPE aus besetzten Zuständen allein nicht zu erklären ist. Bei $1,4 \text{ GW/cm}^2$ liegt sogar der Signalschwerpunkt über E_F' .

Dieser Effekt kann durch Raumladungsabstoßung der innerhalb eines Anregungsimpulses emittierten Elektronen erklärt werden. Werden mehrere Elektronen während eines Laserimpulses angeregt, so werden die zuletzt emittierten Elektronen abgebremst, wogegen die ersten beschleunigt werden. Die Signalverbreiterung folgt somit aus der Abstoßung von Elektronen aus dem Bildladungs Zustand untereinander und die Verschiebung des Signalschwerpunktes aus der Abstoßung von Elektronen aus dem restlichen (niederenergetischen) Spektrum. Daher können auch schnellere Elektronen als mit der rechnerischen Maximalenergie $E_{kin} = 2 \cdot h\nu - \Phi = 4,17 \text{ eV}$ nachgewiesen werden.

4.4 ($n = 1$)-Bildladungszustand bei CO-Adsorption

Die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften adsorbierter Moleküle sind grundlegend für das Verständnis für chemische Reaktionen an Oberflächen und katalytische Reaktivität. Sie sind daher ein zentraler Punkt der Forschung der Oberflächenphysik. Die wichtige Rolle von unbesetzten elektronischen Zuständen bei dynamischen Prozessen wurde schon recht früh durch Beobachtung von elektronisch angeregten Desorptionsprozessen erkannt.

Experimentelle Arbeiten zu diesem Thema sind schwer durchführbar. Bei der Verwendung von inverser Photoemission (IPE) kann der zur Messung benötigte hohe Elektronenstrom leicht zur Zerstörung der oft nur weniger als 1 eV gebundenen Molekülschicht führen. Messung mit Hilfe der 2-Photonen Photoemission (2-PPE) werden durch die geringe Lebensdauer von adsorbatinduzierten Zuständen auf Metalloberflächen erschwert.

Auf Ni(111) adsorbiertes CO ist seit vielen Jahren ein Modellsystem für Oberflächenreaktionen und wurde intensiv mit verschiedenen Methoden untersucht [CSE 74, NMa 82, TUY 85]. Bei den Übergangsmetallen ist die Energiedifferenz zwischen adsorbiertem und freiem CO mit etwa 1 eV viel geringer als die C–O Dissoziationsenergie von 11,23 eV. Das führte zu der weit verbreiteten Beschreibung des Systems CO auf Metall, daß das Molekül als Einheit nur schwach mit der Metalloberfläche wechselwirkt („Blyholder-Modell“ [Bly 64, Bly 74, DEr 74]). Die Bindung geschieht danach durch eine Hybridisierung des höchsten besetzten (HOMO, „highest occupied molecular orbital“) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO, „lowest unoccupied molecular orbital“) mit den Valenzzuständen des Metalls. Bei einer starken Hybridisierung kommt es dabei zu einem Ladungstransfer vom Adsorbat zum Metall im Falle einer Bindung unter Mitwirkung durch das HOMO und umgekehrt beim LUMO. Abbildung 4.29 rechts veranschaulicht dies für Kohlenmonoxid auf Metallen. Hier hybridisieren bei Annäherung des CO-Moleküls an die Metalloberfläche das 5σ und das 2π -Orbital mit den metallischen Leitungsbändern und spalten jeweils in einen bindenden (5σ , 2π) und einen antibindenden Zustand ($5\sigma^*$, $2\pi^*$) auf. Das $5\sigma^*$ -Orbital ist teilweise unbesetzt, so daß Ladung vom ursprünglich besetzten 5σ -Orbital ins Leitungsband des Metalls transportiert wird (5σ -Dotierung). Gleichmaßen kann Ladung in das ursprünglich unbesetzte und nun unter E_F liegende $2\pi^*$ -Orbital fließen (2π -Rückdotierung). Tieferliegende CO-Valenzorbitale (1π , 4σ) haben nach diesem Modell keinen oder nur sehr geringen Anteil an der Bindung.

Welche Orbitale in diesem Modell bei einer CO-Adsorption zur Bindung beitragen, hängt vom Adsorptionsplatz auf der Oberfläche ab. Sitzt das CO-Molekül auf einem Brücken- oder Lochplatz, so geschieht die Bindung mittels des unbesetzten CO $2\pi^*$ -Orbitals, das eine Bindungsenergie von $E_B = -1,7$ eV bezüglich E_{Vak} besitzt (π -Bindung). Bei einem

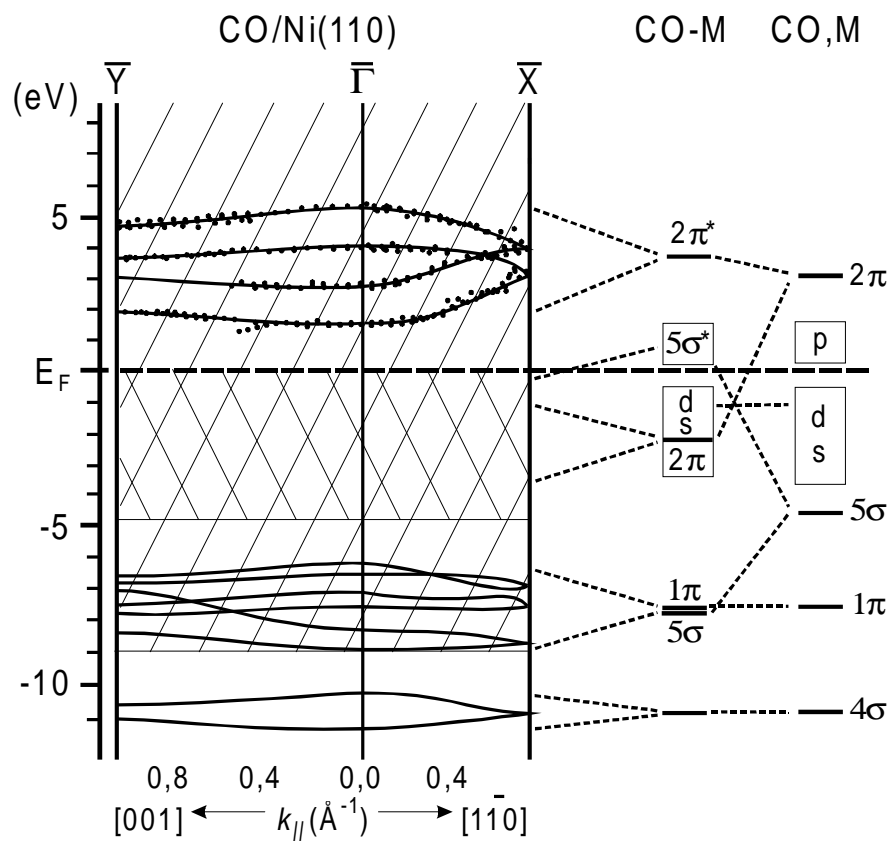


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung der CO-Metall Bindung im Blyholder-Modell (rechts). Links: CO-induzierte Bänder bei Adsorption auf Ni(110). Eingetragene Punkte (•) kennzeichnen vier unbesetzte, mit IPE vermessene Zustände. Schraffierte Flächen markieren den Bereich der metallischen sp -Bänder, die doppelt schraffierten die Metall d -Bänder [RMB 91].

„on-top“-Platz wird eine Bindung durch das 5σ -Orbital ($E_B = -9,3$ eV) mit den elektronischen Metallzuständen nahe E_F bevorzugt (σ -Bindung) [Poh 97]. Bei „on-top“-Adsorption findet zusätzlich eine Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn statt, so daß eine Ladungsverschiebung von den CO $5\sigma^*$ -Orbitalen zu unbesetzten Metallbändern durch eine teilweise Rückdotierung von gefüllten Valenzbändern in ungefüllte 2π -Zustände des CO kompensiert wird.

Frühe Arbeiten fanden für das System CO auf Ni(111) jeweils nur einen CO-induzierten Zustand über E_F . Rudolf und Steinmann fanden einen mittels 2-PPE-Spektroskopie bei $E - E_F = 2$ eV oder darüber [RSt 80], Fauster und Himpsel detektierten einen mit Hilfe von IPE bei $E - E_F = 3$ eV [FHi 83]. Höherauflösende IPE-Messungen ergaben später insgesamt vier CO-induzierte $2\pi^*$ -abgeleitete Zustände über E_F . Sie wurden auf der Ni(111)-Oberfläche bei $E - E_F = 1,7, 3,2, 4,4$ und $5,6$ eV [FSK 88] und auf der Ni(110)-Oberfläche bei $E - E_F = 1,5, 2,8, 4,0$ und $5,4$ eV [RMB 91] gemessen (siehe Abbildung 4.29 links).

Die Messung von vier verschiedenen unbesetzten Zuständen oberhalb von E_F [FHi 83, RDP 85, RDo 86, FRD 86, FSK 88] gaben Anlaß zur Entwicklung des 2π -Resonanzmodells [BNB 83, ABN 86], wonach die CO-Metall Bindung weniger durch nicht-resonante Hybridisierung des unbesetzten $2\pi^*$ -CO Niveaus mit den besetzten d-Bändern des Metalls, als vielmehr durch fast resonante Hybridisierung mit den unbesetzten Metallzuständen bestimmt wird. Spätere Symmetrieuntersuchungen von CO auf Cu(111) mittels polarisationsaufgelöster 2-PPE von Hertel *et al.* fanden jedoch in Übereinstimmung mit Tsuei *et al.* [TJo 92] nur einen CO-induzierten Zustand bei $E = 3,35$ eV über E_F [HKH 94]. Dies widerspricht dem Modell von Avouris *et al.*, nach dem zwei $2\pi^*$ -abgeleitete Zustände über E_F zu finden sein sollten.

Föhlisch *et al.* kommen in einer neueren Arbeit aufgrund von Elektronenstrukturechnungen zu dem Schluß, daß doch eine starke Wechselwirkung zwischen CO und Substrat stattfindet [FNB 00]. Sie finden im π Orbital-System durch Überlappung der CO 1π - und $2\pi^*$ -Orbitale mit dem d_{π} -Band des Metalls eine Allyl-artige Elektronenkonfiguration (C-O Doppelbindung). Die geringe Adsorptionsenergie von CO auf Metallen wird durch eine gleichzeitig stattfindende abstoßende Wechselwirkung der σ -Orbitale erklärt. Durch die starke Wechselwirkung mit dem Substrat werden auch die CO-internen Bindungen betroffen. Experimentellen XPS-Messungen von Föhlisch *et al.* am System CO-Ni(100) zeigen gebundene, von den 1π , 4σ und 5σ CO-Niveaus abgeleitete Zustände bei etwa $E_B = 7, 11$ und 8 eV, in sehr guter Übereinstimmung mit [RMP 91]. Allein aufgrund experimenteller Daten entsteht also kein Widerspruch zum Blyholder-Modell.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen untersuchen das Auftreten von CO-induzierten Signalen auf der Ni(111)-Oberfläche mittels hochauflösender 2-PPE. Mit der verwendeten 263 nm-Strahlung sollten nach den bisher vorliegenden Arbeiten zwei $2\pi^*$ -artige Zustände festzustellen sein.

4.4.1 CO-Ni(111) Überstrukturen

RAIRS-Messungen („Reflection Absorption Infrared Spectroscopy“) zeigen, daß CO auf Ni(111) alle drei möglichen Adsorptionsplätze besetzt [TUY 85, CEI 90]. Bei niedrigen Bedeckungen von $\theta = 0,02$ Monolagen werden Lochplätze mit dreizähliger Symmetrie bevorzugt, ab $\theta = 0,05$ ML dominieren zweizählige Brückenplätze. Neben den Brückenplätzen werden zusätzlich „on-top“-Plätze je nach Adsorptionstemperatur bei verschiedenen Bedeckungsgraden besetzt. Bei $T_{Pr} = 85$ K werden „on-top“-Plätze ab etwa $\theta = 0,24$ ML besetzt, bei höheren Proben Temperaturen sind entsprechend höhere Bedeckungen nötig [SXY 88, CEI 90]. Bei Raumtemperatur reicht selbst eine Sättigungsbedeckung nicht aus, „on-top“-Plätze zu besetzen [BTa 81, FWi 82].

Bei zunehmender Bedeckung bilden die adsorbierten CO-Moleküle auf dem Ni(111)-Substrat verschiedene Überstrukturen aus. Die Sättigungsbedeckung beträgt bei Raumtemperatur $\theta = 0,5$ ML. Bei dieser Bedeckung zeigen LEED-Messungen eine $c(4 \times 2)$ -

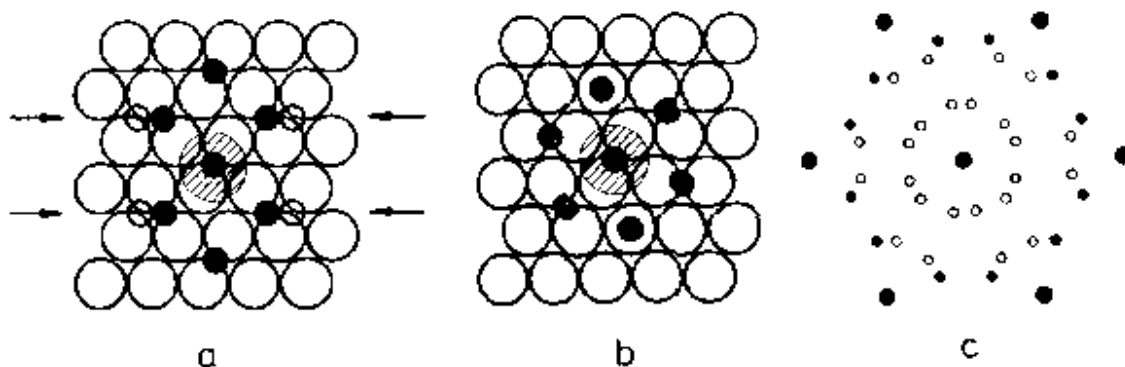


Abbildung 4.30: Strukturmodell für die drei möglichen CO-Überstrukturen auf Ni(111)-Substraten. (a) $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit $\theta = 0,5$ (ausgefüllte Kreise). Die offenen Punkte stellen die CO-Positionen für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur dar, aus der die $c(4 \times 2)$ -Struktur bei zunehmender Bedeckung durch Komprimierung der Einheitszelle in Pfeilrichtung entsteht. Drei äquivalente 60° -Domänen sind möglich. (b) Strukturmodell für die CO $(\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2)$ - $R19,1$ -Struktur mit $\theta = 0,57$. Der schattierte Bereich kennzeichnet den van der Waals Radius ($3,3 \text{ \AA}$) der CO-Moleküle. Eine weitere Kompression der Einheitszelle ist nicht mehr möglich. (c) Beugungsbild von (b). Die großen Punkte stammen vom (111)-Substrat, die kleinen ausgefüllten von Einfach- die offenen von Mehrfachstreuung [TUY 85, CEK 76].

Überstruktur (Abbildung 4.31). Manche Autoren berichten bei einer geringeren Bedeckung von $\theta = 0,33 \text{ ML}$ von einer schwer faßbaren $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit diffusem LEED-Muster [FSK 88, CDG 81, CSE 74], die bei weiterem CO-Angebot durch stetige Kompression der Einheitszelle in die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur übergeht (siehe Abbildung 4.30). Andere Messungen konnten diese jedoch nicht bestätigen [NMa 82, EWI 79, EBW 77]. Bei einer Oberflächensättigung mit CO bei einer Adsorptions-temperatur von 80 K und anschließendem Ausheilen der Adsorbatschicht bei etwa 220 K führt zu einer noch stärker komprimierten Einheitszelle mit einem Bedeckungsgrad von

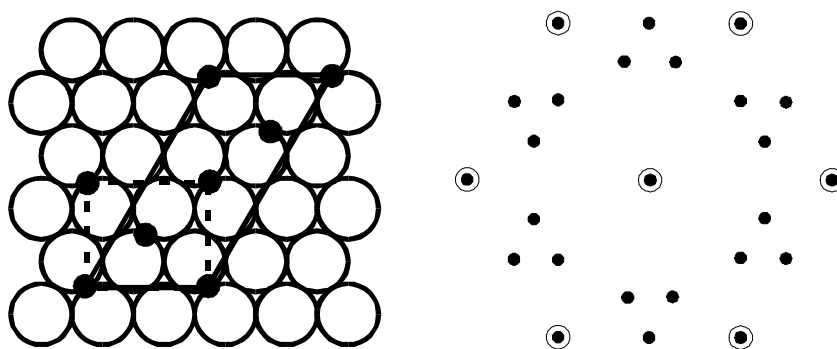


Abbildung 4.31: CO-Strukturmodell für die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ (ausgefüllte Kreise). Im linken Teilbild ist die Einheitszelle (durchgezogene Linien) und eine alternative $(2 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle gezeigt (gestrichelt eingezeichnet) gezeigt. Das rechte Bild zeigt das resultierende LEED-Muster unter Berücksichtigung von drei möglichen, um $\pm 60^\circ$ zueinander verdrehter Domänen. Die großen Punkte stammen vom Substrat, die kleinen von der Überstruktur [CDG 81].

$\Theta = 0,57$ ML. Die Neuordnung der CO-Moleküle, bei der auch „on-top“-Plätze besetzt werden, führt zu einer $(\sqrt{7/2} \times \sqrt{7/2})R19,1^\circ$ -Überstruktur.

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde der Kristall mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Reinigungszyklus gereinigt. Zur gezielten Präparation der CO-Überstrukturen auf der Oberfläche wurde ein mittlerer CO-Druck von $6,5 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Präparationskammer eingestellt. Das bedeutet für ein Angebot von 1 Langmuir eine Begasungsdauer von 20 s. Die Kristalltemperatur T_{Pr} betrug während der Begasung zwischen 200 und 250 K und bei den sich anschließenden Messungen 195 K.

Da bei alle bisher gemessenen CO-induzierten Zustände bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,5$ auftraten, wurden für alle folgenden 2-PPE Messungen ebenfalls die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ (Abbildung 4.31) präpariert. Dafür wurde bei $T_{Pr} = 240$ K ein Angebot von 4 L benötigt, bei $T_{Pr} = 210$ K jedoch nur 2 L. Die Überstruktur wurde mit LEED bei einer Elektronenenergie von $E_{el} = 90$ bis 100 eV kontrolliert. Eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur wurde im LEED während der Begasung nicht beobachtet.

4.4.2 Oberflächen- und Bildladungszustand

Für die folgenden Messungen wurde s- und p-polarisiertes Licht der Wellenlängen 211 nm und 263 nm benutzt. Die verwendete Strahlungsintensität betrug bei der 211 nm-Strahlung $0,2 \text{ W/cm}^2$ für 1-PPE und bei der 263 nm-Strahlung $1,35 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ für 2-PPE. Abbildung 4.32 zeigt eine Serie von Photoelektronenspektren, deren CO-Bedeckung von oben nach unten von $\theta = 0$ bis 0,5 zunimmt. Dazu wurde eine anfangs saubere Ni(111)-Oberfläche mit 263 nm-Strahlung konstanter Intensität angeregt und während der Messung bei Raumtemperatur einem konstanten CO-Druck von $0,5 \cdot 10^{-9}$ mbar ausgesetzt. Die gemessene kinetische Elektronenenergien wurde unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit der reinen Ni(111)-Oberfläche auf das Vakuumniveau der reinen Oberfläche bezogen.

Das Spektrum ohne Bedeckung gleicht dem in Abbildung 4.18 und wird durch das Signal aus dem $(n = 1)$ -Bildladungszustand dominiert. Mit steigender CO-Bedeckung verschiebt sich die 0eV-Kante zu höheren Energien. Da die Fermi-Energien von Probe und Detektor durch einen elektrischen Kurzschluß auf gleichem Niveau liegen, bedeutet dies, daß sich die Austrittsarbeit dementsprechend erhöht (siehe Abbildung 4.33). Die Erhöhung ist zunächst etwa proportional zum CO-Angebot und beträgt für die komplett bedeckte Ni(111)-Oberfläche in guter Übereinstimmung mit [CSE 74, CDG 81, FSK 88] insgesamt 1,15 eV. Mit der hier erreichten Sättigungsbedeckung von $\theta = 0,5$ ergibt sich der Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitserhöhung und Bedeckungsgrad zu

$$\Delta\Phi = 2,3 \cdot \theta. \quad (4.9)$$

Die Signalintensität des Bildladungszustandes nimmt mit steigender CO-Bedeckung ab. Ab einem CO-Angebot von 0,85 L, was einer Bedeckung von $\theta = 0,24$ entspricht, ist das Signal des Bildladungszustandes vollständig verschwunden.

Es ist weiterhin zu beobachten, daß sich das Maximum des Bildladungszustandes zu höheren Energien verschiebt. Das ist auch zu erwarten, da sein Energieniveau an E_{vak} gebunden ist und sich daher mit der Änderung der Austrittsarbeit verschieben muß.

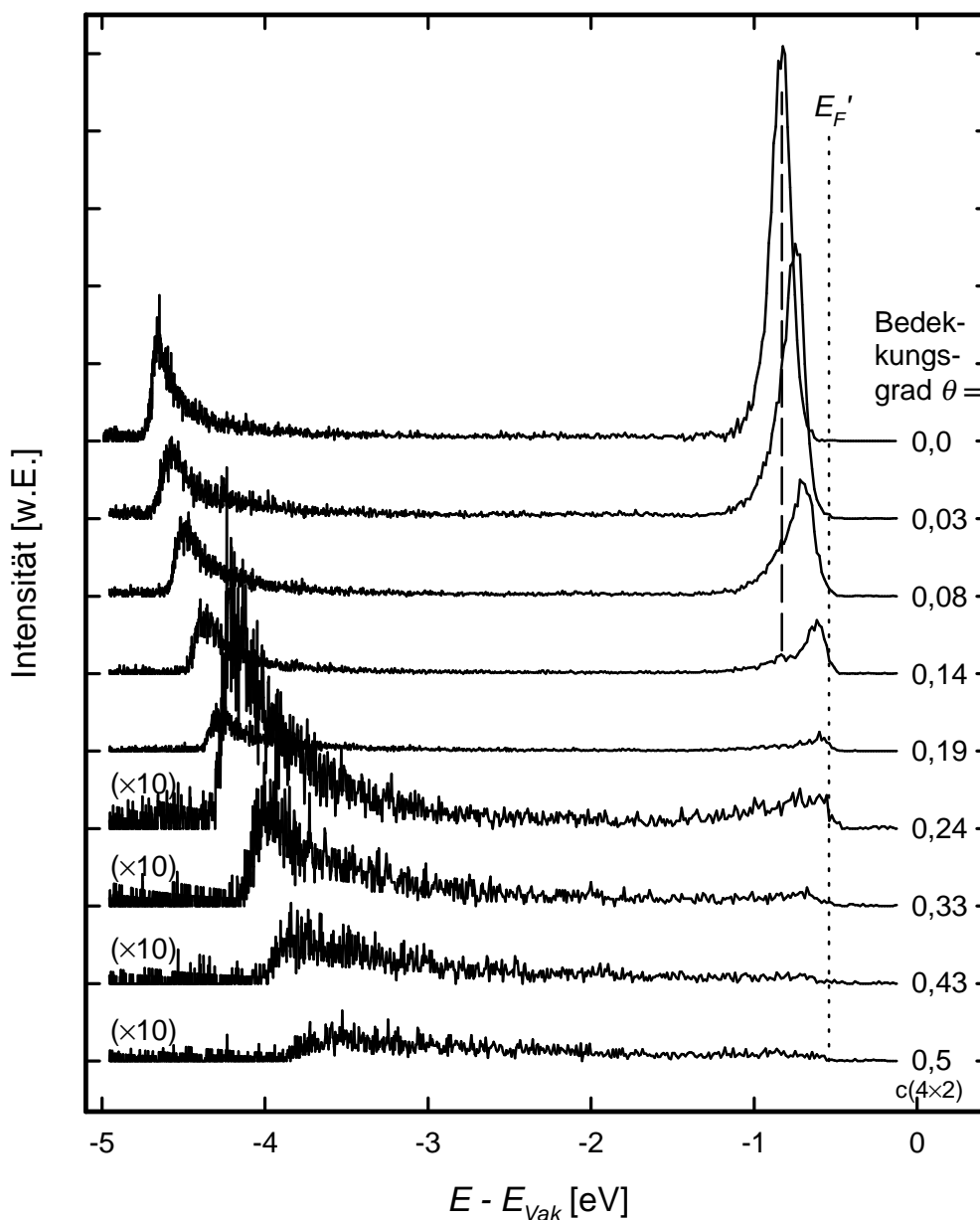


Abbildung 4.32: 263 nm-Spektren, gemessen unter Normalemission bei fortschreitender CO-Bedeckung bei konstantem CO-Druck von $0,5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Meßdauer betrug je Spektrum 68 s, was einem CO-Angebot von 0,025 L während einer Messung entspricht. Das Gesamtangebot von CO während der Meßserie entspricht 1,75 L. Die Energieskala ist auf das Vakuumniveau der reinen Oberfläche normiert. E_F' ist die um Φ hochprojizierte Anregungsgrenze E_F der Spektren.

Die Verschiebung des Bildladungssignals trägt wiederum zu einer zusätzlichen Intensitätsabnahme bei. Dadurch geht die Resonanzbedingung zwischen dem unteren Oberflächenzustand und dem Bildladungszustand verloren. Das führt dazu, daß die Anregung in den Bildladungszustand zunehmend aus dem oberen Oberflächenzustand S_1 stattfindet, wo eine geringere Zustandsdichte herrscht (vergleiche Signalintensitäten bei Normal-emission in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 bei $E = 2,4$ und $E = E_F$). Schreitet die Signalverschiebung weiter fort, so wird das Signal aus dem Oberflächenzustand immer stärker abgeschnitten, bis es mit der festen Photonenergie $h\nu = 4,71$ eV aus den besetzten Zuständen nicht mehr erreichbar ist. Bei einer Austrittsarbeitserhöhung um $\Delta\Phi = h\nu + E_{IS} - \Phi = 0,26$ eV (entspricht $\theta = 0,11$) erreichen Elektronen von der Fermikante gerade noch die Mitte des Bildladungszustandes. Ab etwa $\theta = 0,2$ ist er nicht mehr zu beobachten. Die hochprojizierte Anregungsgrenze E_F' wurde unter Vorgabe der Austrittsarbeit der „reinen“ Probe von $\Phi = 5,24$ eV in Abbildung 4.32 eingezeichnet. Bei geringen CO-Bedeckungen von $\theta < 0,05$ verschiebt der Bildladungszustand etwa parallel mit der 0eV-Kante. Eine Analyse der Linienform zeigt, daß erst höhere Bedeckungen die Signalabnahme durch Abschneiden an E_F' an Bedeutung gewinnt.

Eine weitere Rolle an der Signalabnahme bei CO-Adsorption spielt die Anregungswahrscheinlichkeit des Bildladungszustandes. Dies zeigen IPE-Messungen, bei denen ebenfalls bei CO-Adsorption eine Signalabnahme der Bildladungszustände festgestellt

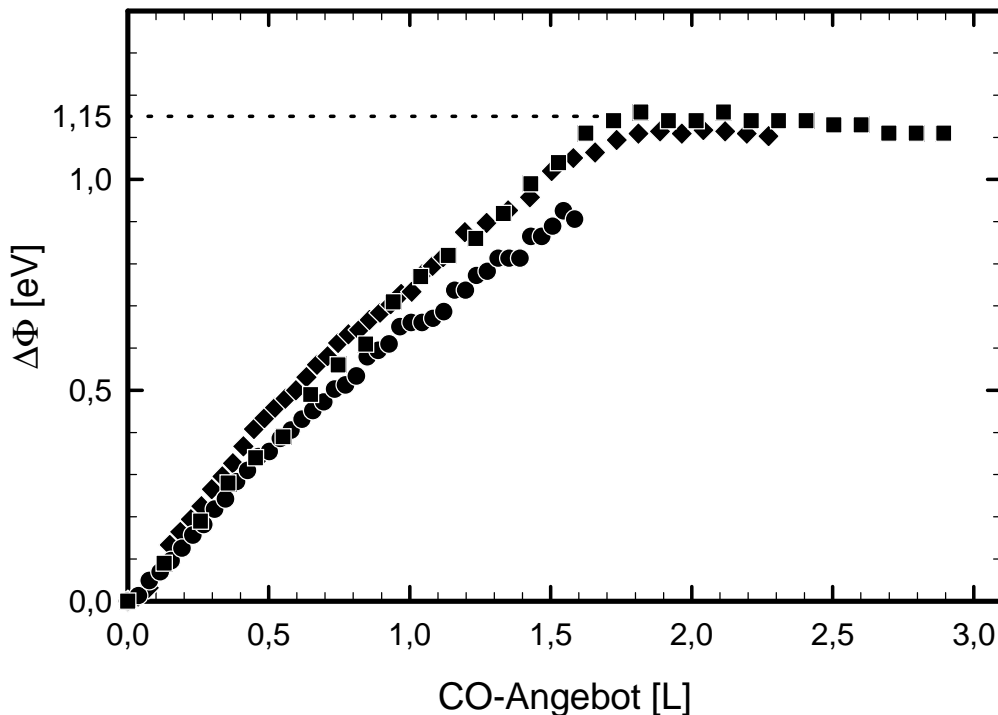


Abbildung 4.33: Austrittsarbeitserhöhung durch CO-Bedeckung bei Raumtemperatur und unterschiedlichen CO-Drücken von $0,5 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-9}$ und $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, umgerechnet in Langmuir ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{sec} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{sec}$). Die Datenpunkte wurden anhand der energetischen Lage der 0 eV-Kante während der PE-Messung bestimmt. Die Punkte der Messung in Abbildung 4.32 sind enthalten (■).

wird [FSK 88]. Da bei dieser Methode leere Zustände prinzipbedingt direkt angeregt werden, spielen die Oberflächenzustände des Ni(111) beim Anregungsvorgang keine Rolle.

Mit steigender CO-Bedeckung erscheint eine Schulter auf der niederenergetischen Seite des Bildladungszustandes. Sie ist besonders gut in Abbildung 4.32 bei $\theta = 0,14$ zu sehen und wird auch bei wachsender Austrittsarbeit bei der festen kinetischen Energie $E_{kin} = 3,91$ eV detektiert, wo der Bildladungszustand bei unbedeckter Oberfläche erscheint. Also stammt dieses Signal aus einem Zustand, der eine feste Energie bezüglich E_F besitzt. Diese Energie entspricht einer Bindungsenergie von etwa $E_B = -0,25$ eV. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß dieses Signal aus nichtresonanter 2-PPE aus dem unteren Oberflächenzustand S in evaneszente Vakuumzustände stammt. Auch dieses Signal sinkt mit steigender CO-Bedeckung, was auf ein Quenchen der Oberflächenzustände durch das CO-Adsorbat hinweist.

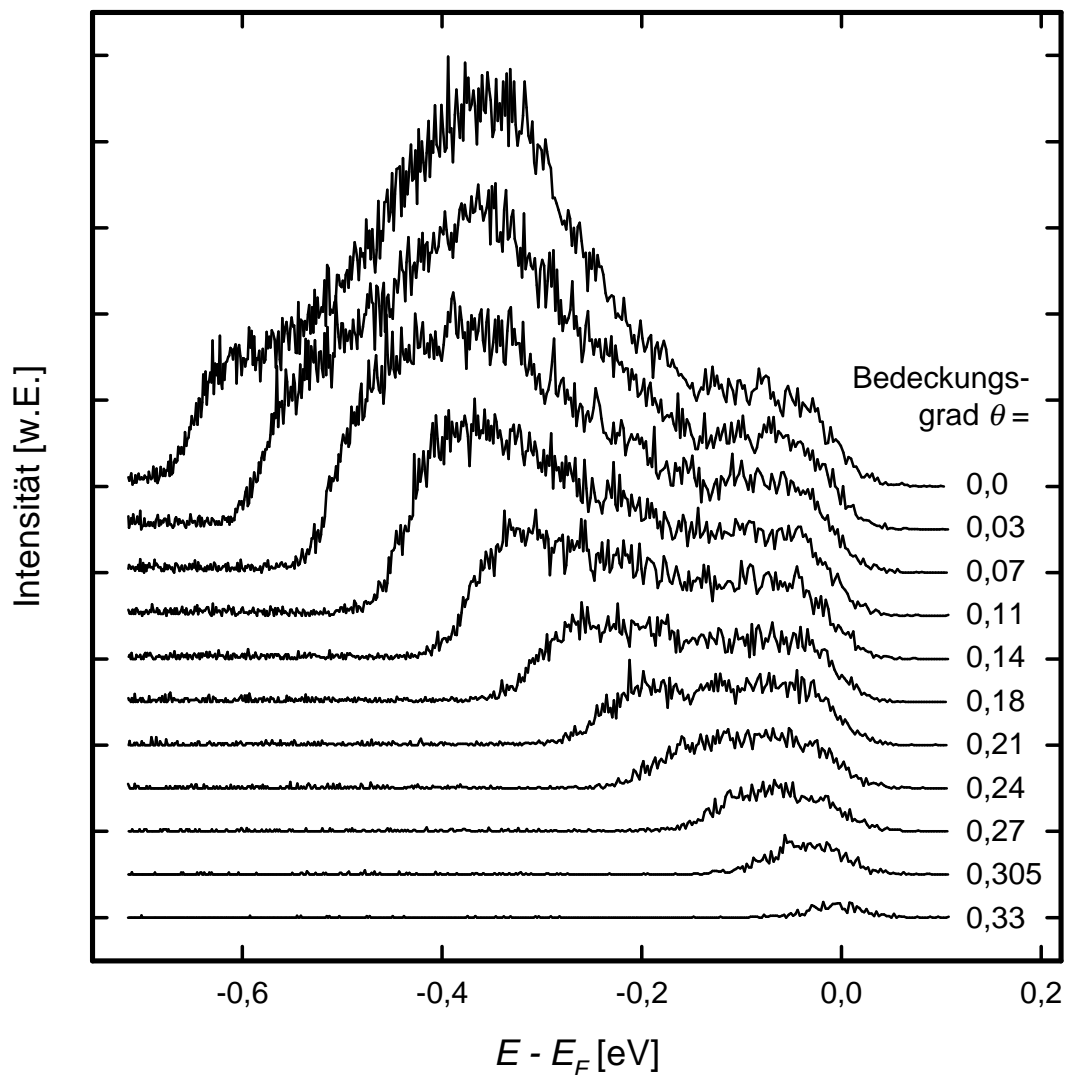


Abbildung 4.34: Signalquenchung von 1-PPE (211 nm-Anregung) durch CO-Begasung, gemessen unter einem Emissionswinkel von $\alpha = 10^\circ$ zur Probennormalen, so daß der obere Oberflächenzustand S_1 oberhalb E_F liegt und daher nicht beobachtet wird.

Direkte Untersuchungen des Signalverhaltens der Oberflächenzustände bei CO-Bedeckung mittels 1-PPE (211 nm-Strahlung, $h\nu = 5,884$ eV) zeigen, daß die Emission aus dem unteren Oberflächenzustand tatsächlich mit wachsender CO-Bedeckung abnimmt (siehe Abbildung 4.34). Die gezeigte Spektrenserie wurde unter einem Probenwinkel von 10° zur Normalen gemessen, um nur das Signal einen einzelnen Oberflächenzustandes zu vermessen.

Die Signalabnahmen des unteren Oberflächenzustandes S aus 1-PPE und des Bildladungszustandes aus 2-PPE sind gemeinsam in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Entwicklung beider Meßreihen zeigt qualitativ und quantitativ den gleichen Verlauf. Dies zeigt, daß die Signalabnahme des ($n = 1$)-Bildladungszustandes bei resonanter Anregung hauptsächlich durch das Quenchen der ($n = 0$)-Oberflächenzustände bedingt ist.

Die bei steigender CO-Bedeckung erscheinende Schulter auf der niederenergetischen Seite des Bildladungszustandes legt nahe, das Bildladungssignal durch zwei voneinander unabhängige Gaußkurven anzupassen. Eine für den Oberflächenzustand, und eine für den Bildladungszustand. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.36. Oben ist die Entwicklung der Signalintensität aufgetragen. Es ergibt sich für die einzelnen Komponenten derselbe Verlauf, wie schon in Abbildung 4.35 gezeigt. Ordnet man die niederenergetische Schulter der nichtresonanten Emission aus den stark besetzten Oberflächenzuständen zu, so bestätigt das die obige Beobachtung, daß die Abnahme des Bildladungssignals durch das Quenchen der Anfangszustände verursacht wird.

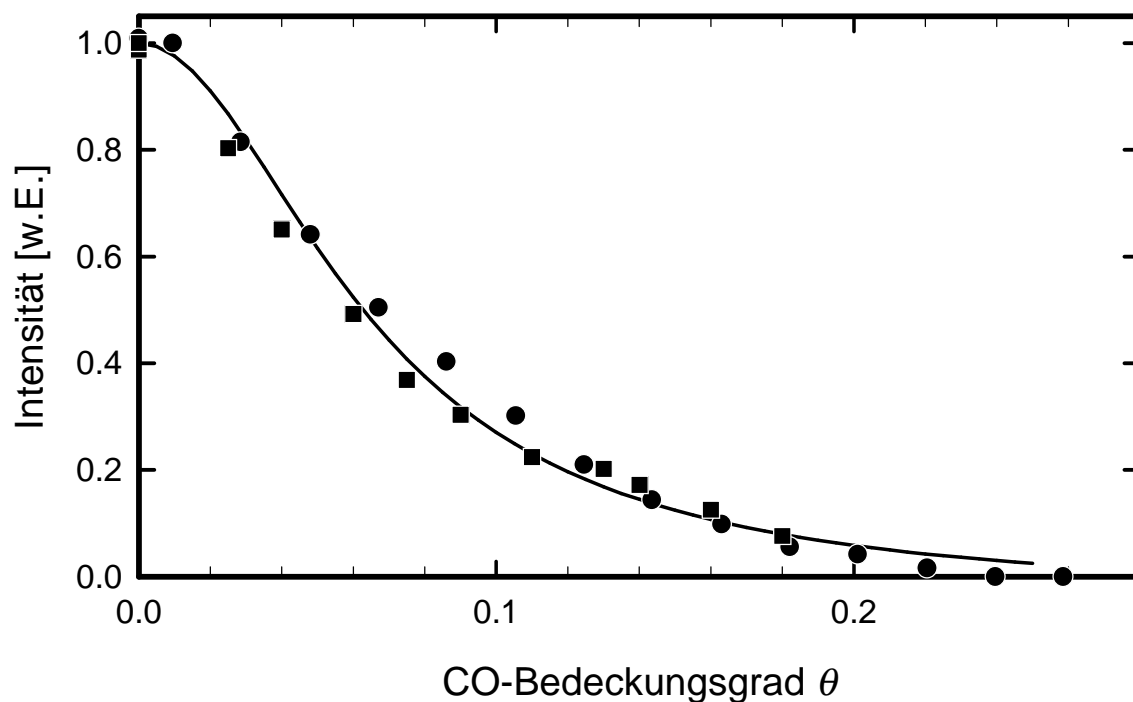


Abbildung 4.35: Signalabnahme bei CO-Adsorption. ●) Intensität des Bildladungszustandes bei 2-PPE, ■) Intensität des Oberflächenzustandes bei 1-PPE. Eingezeichnet ist eine lorentzförmige Anpassung an beide Meßreihen.

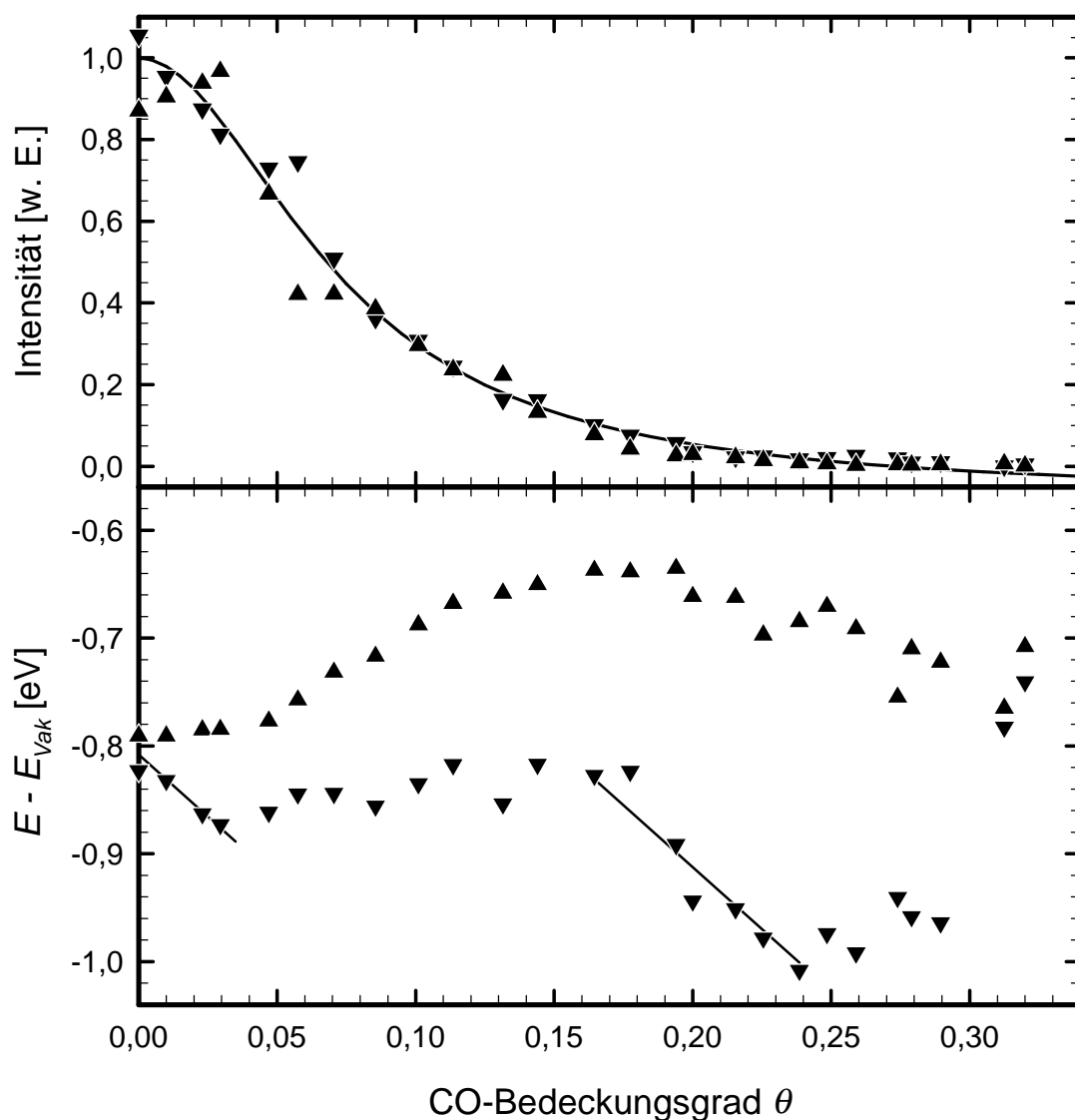


Abbildung 4.36: Intensität und Energie des Bildladungs Zustandes bei Anpassung durch zwei symmetrische, unabhängige Gaußkurven. ▲ stellt die energetisch höherliegende Komponente (=Bildladungs Zustand) und ▼ die tieferliegende (= beide Oberflächenzustände) dar. Energieverschiebungen proportional zur Austrittsarbeitserhöhung sind als Geraden $\sim 2,3 \cdot \theta$ eingezeichnet.

Das untere Teilbild zeigt die Veränderung der Bindungsenergie der beiden Komponenten bezüglich E_{vak} mit steigender CO-Bedeckung. Der generelle Trend der zunehmenden Verstimmung der Resonanzbedingung ist deutlich zu erkennen. Da die Energie bezüglich des Vakuumniveaus angegeben ist, sollten Emissionen aus besetzten Zuständen synchron zur Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ nach unten schieben. Alle Energieverschiebungen, die proportional mit $\Delta\Phi = 2,3 \cdot \theta$ stattfinden, sind durch Geraden der Steigung 2,3 gekennzeichnet.

Wie erwartet, liegt die Energie der oberen (Bildladungs-)Komponente ohne CO-Adsorption bei $E - E_{vak} = -0,79$ eV. Anhand der Energiedifferenz der beiden angepaßten

Signalkomponenten von 16 meV bei $\theta = 0$ ist zu erkennen, daß bei diesem Anpassungsmodell die niederenergetische Schulter auch bei unbedeckter Oberfläche nicht mit der Hauptintensität zusammenfällt. Also erfolgt die Anregung der reinen Probe in Normal-emission nicht genau aus dem Oberflächenzustand S sondern knapp oberhalb davon. Nach der in Abschnitt 4.2.3 vermessenen Dispersion der Oberflächenzustände entspräche das bei $h\nu = 263$ nm einer Verdrehung der Probe aus der Normalemission heraus von $1,0^\circ$ bzw. $0,8^\circ$.

Die Verschiebung der unteren Komponente bis $\theta = 0,05$ bestätigt obige Vermutung, daß die Schulter an der niederenergetischen Seite aus nichtresonanter Emission des Oberflächenzustandes stammt. Da der Bildladungszustand fest bezüglich E_{vak} ist, verbleibt die Hauptkomponente bei geringer CO-Bedeckung zunächst bei konstanter Energie. Bei CO-Bedeckungen $\theta > 0,05$ (entspricht $\Delta\Phi > 0,115$ eV) wird das Signal des Bildladungszustandes zunehmend abgeschnitten, was anhand der Energieverschiebung der Signalintensität der Hauptkomponente (\blacktriangle) zu beobachten ist. Da nach Abbildung 4.4 und 4.5 die beiden Oberflächenzustände sehr dicht (innerhalb ihrer Halbwertsbreite) zusammenliegen, wird zunehmend auch die nichtresonant emittierte Signalintensität des oberen Oberflächenzustandes durch die niederenergetische Gaußkurve angepaßt, so daß sich dessen Energie nicht verschiebt. Erst nachdem die 2-Photon-Photoemission über den Bildladungszustand bei $\theta > 0,19$ keine Rolle mehr spielt, ergibt die Anpassung der nichtresonant emittierten Zustandsdichte wieder eine Verschiebung proportional $\Delta\Phi$. Bei noch größerer Bedeckung ist das Signal aus beiden Zuständen nahezu verschwunden, so daß das verwendete Anpassungsmodell im weiteren Verlauf keine sinnvolle Werte mehr ergibt. Die Anregungsgrenze liegt wie bisher bei $E_F' = -0,535$ eV.

Insgesamt zeigt dieses Anpassungsmodell, daß mit steigender CO-Bedeckung die Anregung zunehmend aus energetisch höherliegenden Zuständen geschieht, bis das Signal immer stärker durch die Anregungsgrenze E_F' abgeschnitten wird. Auf die Existenz von zwei getrennten Oberflächenzuständen kann aufgrund des Intensitätsverlaufs dieser Meßreihe allein nicht geschlossen werden. Eine direkte Beobachtung der nichtresonanten Emission von beiden getrennten Oberflächenzuständen ist aufgrund der starken Signalquenchung nicht zu erwarten, zumal der obere Oberflächenzustand bei $\theta = 0,15$ von dem restlichen Bildladungssignal verdeckt würde.

4.4.3 2-PPE von CO-induzierten Zuständen

Unter Verwendung von 263 nm-Strahlung ($h\nu = 4,707$ eV) können mittels der 2-PPE Methode unbesetzte Zustände zwischen E_F und $h\nu$ über E_F angeregt werden. Aufgrund der erhöhten Austrittsarbeit von Ni(111) bei CO-Sättigungsbedeckung ($\theta = 0,5$) von $\Phi_{CO} = (5,24 + 1,15)$ eV = 6,39 eV können angeregte Zustände mit Energien größer $E_B = \Phi_{CO} - h\nu = 1,68$ eV über E_F emittiert werden. Damit sollten die unteren drei von Frank *et al.* auf Ni(111) nachgewiesenen CO-induzierten Zustände [FSK 88] durch 2-PPE mit 263 nm-Strahlung nachweisbar sein.

Die untersten beiden Zustände liegen nach den IPE-Messungen bei 1,7 und 3,2 eV über E_F . Sie sollten in Abbildung 4.32 bei der Energie -3,54 eV und -2,04 eV bezüglich E_{Vak} der reinen Probe erscheinen, und zwar der untere ab einer Bedeckung von $\theta = 0,05$ und der höhere ab $\theta = 0,35$. Der dritte beobachtbare Zustand sollte bei einer Bedeckung von $\theta = 0,3$ bei $E = -1,34$ eV erscheinen und dann mit steigender Bedeckung bis $E = -0,84$ eV schieben.

In Abbildung 4.32 ist bei keinem Bedeckungsgrad ein neues Signal zu erkennen. Auch in allen anderen Experimenten, die dieser Arbeit zugrundeliegenden, wurde bei keiner Bedeckung eine erhöhte Intensität durch zusätzliche elektronische Zustände beobachtet.

Wird die eingestrahlte Laserleistung um den Faktor 5 bis 10 erhöht, so tritt am Ort der höchsten Bestrahlungsleistung auf der Probe eine partielle Desorption der CO-Moleküle auf, während die erhöhte Austrittsarbeit im Bereich der Photoemission etwa konstant bleibt. Dadurch erscheint im Spektrum der Bildladungszustand, der aufgrund der hohen Intensität stark raumladungsverbreitert und leicht zu hohen Energien verschoben ist, bei $E = -0,66$ eV unterhalb E_{Vak} der reinen Probe. Gleichzeitig verstärkt sich das Signal der unelastisch gestreuten Elektronen an der 0eV-Kante bei $E = -3,5$ eV. Dadurch erscheinen bei höheren Bestrahlungsintensitäten durch CO-Desorption zwei Emissionssignale ungefähr bei denjenigen Energien, an denen man die mittels IPE in nachgewiesenen CO-induzierten Elektronenniveaus erwarten würde.

Aus detaillierten Untersuchungen konnte eindeutig ausgeschlossen werden, daß diese Signale von CO-induzierten Zuständen stammen. Teilweise CO-Desorption im begrenzten Bereich der Laseranregung auf der Kristalloberfläche kann bei höheren Lichtintensitäten leicht zu Fehlinterpretation der experimentellen Ergebnissen führen. Daher muß darauf geschlossen werden, daß die Lebensdauer von induzierten $2\pi^*$ Zuständen zu kurz und die nötigen Anregungsintensitäten dafür zu groß sind, um sie in mit der verwendeten Strahlung (263 nm, 35 ps) in 2-PPE-Experimenten detektieren zu können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden besetzte und unbesetzte elektronische Zustände an der reinen und Kohlenmonoxid bedeckten Nickel(111)-Oberfläche systematisch untersucht. Die Winkel- und Energieauflösung der durchgeführten Experimente ermöglichen es, die Situation der besetzten elektronischen Zustände der Ni(111)-Oberfläche um die $\bar{\Gamma}$ -Emissionsrichtung herum in der Nähe der Fermienergie mit hoher Energieauflösung zu beurteilen und zusätzlich Rückschlüsse über Zustände knapp über E_F zu ziehen. Zusätzlich wurde die resonante Anregung in den ($n = 1$)-Bildladungszustand untersucht.

Die Methode der Flugzeitsimulation bei bekanntem Feldverlauf entlang der Flugstrecke erlaubt die Flugzeitanalyse von Elektronenenergien bei bestehender Beschleunigungsspannung zwischen Probenkristall und Flugstreckenöffnung. Daraus folgt die direkte Kontrolle der Austrittsarbeit und damit des Zustandes der Kristalloberfläche während der Photoemissionsmessungen. Insbesondere wurden Messungen bei kontinuierlicher CO-Adsorption deutlich vereinfacht, indem der Bedeckungsgrad direkt über die zunehmende Austrittsarbeit gemessen wurde, anstatt über Gasdruck, Proben temperatur und Be-gasungsdauer auf die CO-Bedeckung schließen und anhand dessen eine Bremsspannung zwischen Probe und Flugstrecke anlegen zu müssen.

Durch die Anpassung der 1- und 2-PPE-Spektren durch eine spezielle Funktion, die die Signale der Oberflächenzustände und der 3d-Bänder sowie die Position der Fermienergie berücksichtigt, konnten die energetischen Positionen der Oberflächenzustände im Grenzbereich der Fermienergie nicht nur unterhalb, sondern auch bis etwa +0,1 eV oberhalb E_F analysiert werden. Grundlage für diese Analyse war die Annahme gleicher Signalformen für beide beobachteten Oberflächenzustände. Die sich aufgrund der Dispersion der beobachteten Zustände verschlechternde Energieauflösung begrenzt die Anwendbarkeit dieser Methode.

Die Analyse der hochauflösenden Photoemissionsspektren ergibt starke Hinweise auf die Existenz zweier vom Kristall induzierte Oberflächenzustände der Ni(111)-Oberfläche in $\bar{\Gamma}$ -Richtung. Beide sind vollständig besetzt und energetisch um 120 meV voneinander getrennt. Der nach unten dispergierende Oberflächenzustand hat am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Bindungsenergie von $E_B = -243$ meV, der nach oben dispergierende ist mit $E_B = -94$ meV gebunden. Die polarisationsabhängigen 2-PPE-Messungen zeigen eindeutig die Λ_1 -Symmetrie beider Oberflächenzustände. Die unterschiedliche Dispersion der beiden Zustände

deutet auf zwei unterschiedliche Oberflächenzustände hin. Allerdings liegt die Energieaufspaltung der beobachteten Oberflächenzustände in derselben Größenordnung, wie die mit spinaufgelöster IPE gemessene Austauschaufspaltung des unbesetzten Oberflächenzustandes S_1 [DPD 93]. Da dem vorliegenden Experimenten die Spinauflösung fehlt, kann nicht von der Hand gewiesen werden, daß die beobachtete Signalstruktur bei $\bar{\Gamma}$ einzig durch die Spinaufspaltung eines einzelnen Oberflächenzustandes herzuleiten ist. Diese Frage bleibt bis zur Durchführung eines energetisch hochauflösenden Experimentes mit Detektion des Elektronenspins offen.

Angesichts dieser Ergebnisse bedürfen theoretische Untersuchungen im Rahmen des relativistischen Ein-Schritt-Modells und Diskussionen bezüglich der Symmetrieeigenschaften von Oberflächenzuständen einer weiteren Verfeinerung, um diese experimentellen Ergebnisse zu erklären. Im Gegensatz dazu werden die Dispersionsverläufe beider Oberflächenzustände gut durch den Ein-Schritt-Formalismus von Braun *et al.* wiedergegeben.

Der ($n = 1$)-Bildladungszustand wurde mit der 263 nm-Strahlung genau resonant aus dem nach unten dispergierenden Oberflächenzustand S angeregt. Dies wurde durch die Beobachtung der Linienform bei der Vermessung der Dispersion bestätigt. Eine Linienformanalyse des Bildladungssignals zeigt die zunehmende „Off-Resonanz“ bei steigendem Emissionswinkel.

Bei zunehmender CO-Bedeckung θ steigt die Austrittsarbeit mit $\Delta\Phi = 2,3 \cdot \theta$ linear bis zu einem Maximalwert von $\Delta\Phi = 1,15$ eV. Die Signalintensität des ($n = 1$)-Bildladungszustandes sinkt mit steigender Bedeckung. Die Analyse der Signale unter und knapp neben dem Bildladungssignal während dieses Prozesses bestätigt die Bindungsenergie des unteren Oberflächenzustandes S von $E_B \approx 250$ meV. Die Existenz zweier voneinander getrennter Oberflächenzustände wird aufgrund der geringen (gequenchten) Signalintensität der nichtresonant emittierten Signale weder bestätigt noch widerlegt. Die Anregung des Bildladungszustandes findet mit steigender Bedeckung zunehmend aus dem oberen Oberflächenzustand S_1 statt. Der besetzte Oberflächenzustand S wird mit wachsender CO-Bedeckung gequenchet, und ist nach einer Bedeckung von $\theta = 0,2$ verschwunden. Die Signalabnahme des ($n = 1$)-Bildladungszustandes mit wachsender Bedeckung ist darauf und auf den Verlust der Anregungsresonanz zwischen Oberflächenzustand S und Bildladungszustand zurückzuführen.

Die 263 nm-Spektren wurden bei steigender CO-Bedeckung auf das Auftreten von $2\pi^*$ -abgeleiteten leeren Zuständen adsorbierter CO-Moleküle geprüft. Obwohl Emissionen bei den erwarteten Energien zu beobachten waren, kann unter Berücksichtigung der CO-Desorptions-Schwellwerte der anregenden Laserleistung kein Signal in den vorliegenden 2-PPE-Messungen der Emission durch unbesetzte $2\pi^*$ -abgeleitete CO-induzierte Zustände zugeordnet werden. Daher muß auf extrem kurze Lebensdauern der CO-induzierten $2\pi^*$ Zuständen geschlossen werden. Die daraufhin für die Anregung nötige Bestrahlungsleistung ist so groß ($> 2 \cdot 10^8$ W/cm²), daß es bei der verwendeten Strahlung

(263 nm, 35 ps) zur Desorption der CO-Moleküle kommt. Teilweise CO-Desorption im begrenzten Bereich der Laseranregung kann daher bei der verwendeten Photonenergie von $h\nu = 4,707$ eV zu Interpretationsfehlern der experimentellen Ergebnisse führen. Letztlich könnte durch deutlich kürzere Impulsdauern die nötigen Anregungsintensität erreicht werden, ohne daß die adsorbierten CO-Moleküle desorbiert werden.

Eine kontinuierliche Variationsmöglichkeit der Anregungsenergie ermöglicht die Identifikation von 2-PPE-Signalen. Verstärkte Signale über einen resonanten Zwischenzustand werden ihre Lage mit der einfachen Photonenergie ändern, während nichtresonant emittierte Signale aus besetzten Zuständen mit $2 \cdot h\nu$ schieben. Dies läßt die Unterscheidung des resonant angeregten ($n = 1$)-Bildladungszustandes von der nichtresonanten Emission aus den Oberflächenzuständen zu. Weiterhin könnte die Anregung von CO-induzierten Zuständen trotz Austrittsarbeitsänderung über einen resonanten 2-PPE-Prozeß stattfinden, deren Signale sich damit mit der einfachen Photonenergie verschieben müßten. Eine zusätzliche Verbesserung der Experimentiermöglichkeiten würde eine abstimmbare bichromatische 2-Photon-Anregung bieten. Könnte die Photonenergie für den ersten Schritt der 2-PPE unabhängig von der Energie des zweiten Schrittes ändern, so ließen sich angeregter Zwischen- und Endzustand gezielt in der Bandstruktur selektieren.

A Elektronenreflektoren

In der Literatur wird hin und wieder der Einsatz von Elektronenspektrometern beschrieben, die zur Signalverstärkung Elektronenreflektoren benutzen [Him 83]. Dem Einsatz solcher Spiegel liegen folgende Überlegungen zugrunde:

Photoelektronen, die an einer bestimmten Stelle erzeugt werden, starten in alle Raumrichtungen. Nur Elektronen, die in einen sehr kleinen Raumwinkel emittiert werden, gelangen zum Detektor. Starten sie aus der Brennebene (das ist die senkrecht zur optischen Achse stehende Ebene durch den Brennpunkt) eines reflektierenden Paraboloiden, verlaufen die Bahnen nach der Reflexion parallel zueinander. Kommen sie aus dem Brennpunkt, verlaufen sie auch parallel zur optischen Achse und können detektiert werden. Die zurückgelegte Strecke ist dann für jedes Elektron gleich und zwar $L_{ges} = L + 2 \cdot F$, mit der Brennweite F und dem Abstand L zwischen Brennpunkt und Detektor. Benutzt man einen ortsauflösenden Detektor, so kann aus dem Auftreffpunkt der Elektronen auf dem Detektor auf die Emissionsrichtung aus der Probe geschlossen werden. Für nicht emissionswinkelabhängige Messungen kann dadurch die Intensität des Photoemissionssignal je nach Ausstrahlungscharakteristik der Probe und den Maßen der eingesetzten Reflektoren um bis zu einen Faktor 100 gesteigert werden.

A.1 Konstruktion

Eine Umlenkung der Elektronenbahnen ist durch statische elektrische Felder möglich. Für die praktische Umsetzung eines Elektronenspiegels muß also ein paraboloidisches elektrisches Feld erzeugt werden.

Dazu werden die zwei Elektroden eines Kondensators so geformt, daß ein paraboloidisches elektrisches Feld erzeugt wird. Da die innere Elektrode von der Flugbahn der Elektronen zweimal gekreuzt wird, besteht das Elektrodenmaterial aus Netzen möglichst großer Transparenz. Auch für die äußere Elektrode ist eine möglichst große Transparenz von Vorteil, weil dadurch die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von Sekundärelektronen vermindert wird. Alle folgenden Überlegungen gelten auch für elliptische Reflektoren, nur daß hier die Elektronenbahnen nach der Reflexion nicht parallel verlaufen, sondern im zweiten Brennpunkt wieder vereint werden.

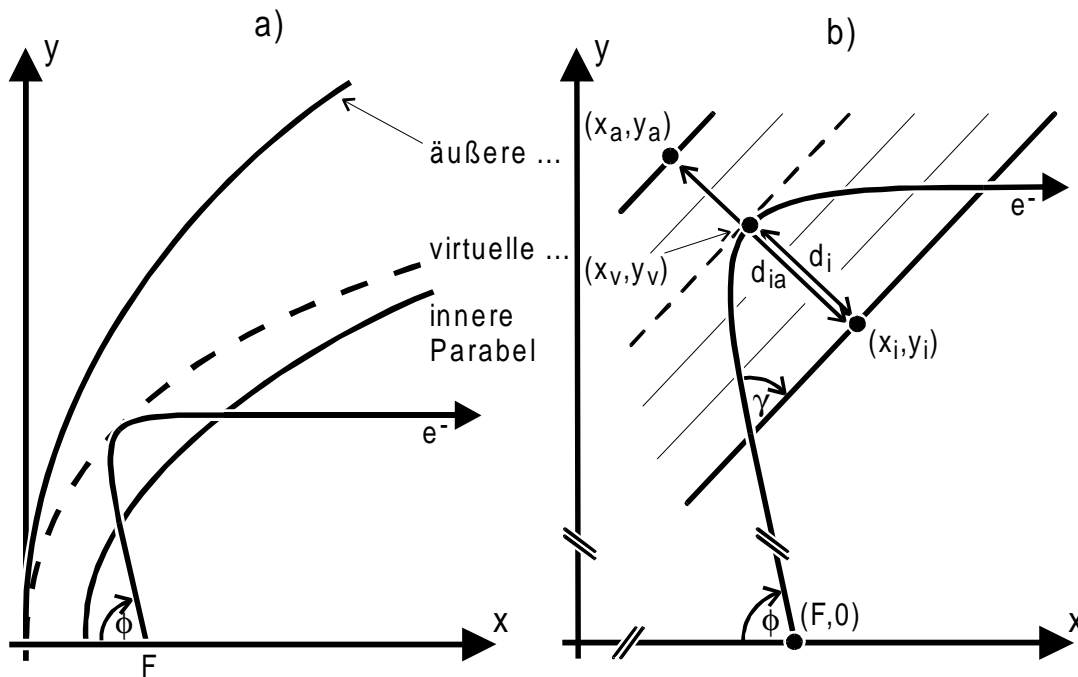
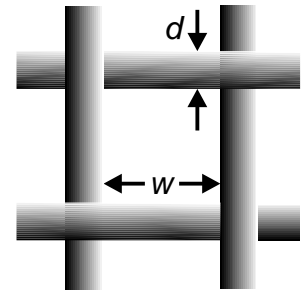


Abbildung A.1: a) Schnitt durch paraboloidischen Elektronenspiegel einer Elektronenflugbahn. b) Detailausschnitt der parabelförmigen Flugbahn des Elektrons innerhalb des lokal homogenen elektrischen Feldes mit dem Einfallswinkel γ . Eingezeichnet sind der Scheitelpunkt (x_v, y_v) , die korrespondierenden Punkte auf Innen- und Außennetz (x_i, y_i) , (x_a, y_a) , die lokale Eindringtiefe d_i und der lokale Netzabstand d_{ia} .

Bei der Ablenkung im elektrischen Feld genügt aufgrund der Rotationssymmetrie um die Spektrometerachse die Betrachtung eines einzelnen Parabelzweiges. Zur weiteren Vereinfachung wird ein lokal homogenes elektrisches Feld angenommen. Dann errechnet sich die Bahn der Elektronen im Feld analog zu den Formeln des schiefen Wurfs aus der Mechanik. Sie beschreiben unter dem Einfluß des elektrischen Feldes eine parabelförmige Bahn (siehe Abbildung A.1 b)). Es ist leicht einzusehen, daß sie bei flacher werdendem Eintrittswinkel und konstanter kinetischer Anfangsenergie weniger tief ins elektrische Feld eindringen. Daher hat der durch die Summe der Umkehrpunkte definierte Paraboloid (genannt „virtuelle Parabel“) zur Öffnung hin einen immer geringeren Abstand zur inneren Elektrode, die somit keine paraboloidische Form besitzen kann (Abbildung A.1 a)).

Die größte Eindringtiefe der Elektronen besteht am Scheitel der Parabel, hier wird bei gegebenem lokalem Elektrodenabstand die elektrische Spannung durch die maximale kinetische Energie der zu detektierenden Elektronen bestimmt. Die geringste Eindringtiefe besteht an der Öffnung der Parabel. Sie sollte größer als die Maschenweite des verwendeten Elektrodengitters sein, da sonst die Annahme der lokalen Homogenität des elektrischen Feldes nicht mehr erfüllt ist.

Das verwendete Gitter beeinflusst die Abbildungseigenschaften des Elektronenspiegels. Die Transmission des inneren Elektrodengitters für Elektronen ändert sich mit der Maschenweite w und der Stegdicke d . Weiterhin ist sie vom Einfallswinkel γ der Elektronen abhängig, denn je flacher der Winkel ist, desto geringer die Transmission



$$T(\gamma) = \frac{\text{freie Fläche}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{w^2 \cdot \sin \gamma}{(w \cdot \sin \gamma + d) \cdot (w + d)}. \quad (\text{A.1})$$

Der Paraboloid der Umkehrpunkte (gestrichelte Linie in Abbildung A.1 a) und b)) gilt nur für eine feste kinetische Energie. Elektronen mit größerer Energie dringen tiefer in das elektrische Feld ein. Das führt zu einem größeren Abstand zur optischen Achse und einer verlängerten Flugbahn. Daher muß für Elektronen unterschiedlicher Energie die Ablenkspannung angepaßt werden.

A.2 Berechnungsvorschrift

Bei allen folgenden Überlegungen wird angenommen, daß innerhalb des inneren Reflektornetzes ein feldfreier Raum existiert, der sich bis zum Elektronendetektor erstreckt. Voraussetzung dafür ist, daß die Probe, Innennetz, Flugstrecke und Detektor der Meßanordnung unter Berücksichtigung aller auftretenden Kontaktspannungen zwischen unterschiedlichen Materialien auf gleichem elektrischen Potential liegen.

Gegeben sei eine virtuelle Parabel mit Öffnung in Richtung der x-Achse. Ihre Form wird durch die Gleichung

$$y_v(x_v) = 2\sqrt{F \cdot x_v} \quad (\text{A.2})$$

beschrieben. F ist der Abstand zwischen Scheitel- und Brennpunkt und x_v die Koordinate entlang der optischen Achse. Werden Elektronen vom Brennpunkt aus in alle möglichen Raumwinkel ausgesendet, so wird angenommen, daß die Scheitelpunkte ihrer parabelförmigen Umkehrbahnen im elektrischen Feld auf dieser virtuellen Parabel liegen.

Zu jedem Punkt auf dieser Parabel werden die Koordinaten eines Punktepaares errechnet, von denen je einer auf der Innen- und Außenelektrode liegt. Zwischen diesen Punkten soll ein homogenes elektrisches Feld gegebener Feldstärke senkrecht zur Tangentensteigung $m_t = \sqrt{F / x_v}$ im Punkt (x_v, y_v) der virtuellen Parabel existieren. Dann fliegt ein Elektron, das aus dem Brennpunkt der Parabel kommt, vor dem Feld entlang einer Geraden mit der Steigung $m_{el} = y_v / (x_v - F)$ und innerhalb des Feldes entlang der Flugbahn eines schiefen Wurfes, dessen Scheitelpunkt auf der virtuellen Parabel liegt.

Der Eintrittswinkel beträgt

$$\gamma = \arctan \frac{m_{el} - m_t}{1 + m_{el} \cdot m_t}. \quad (\text{A.3})$$

Der Geschwindigkeitsvektor des Elektrons beim Austritt aus dem Feld ist parallel zur optischen Achse (siehe Abbildung A.1 b). Dabei muß das elektrische Feld E (und damit die angelegte Spannung U) groß genug sein, um die schnellsten Elektronen bei senkrechtem Eintritt zu reflektieren

$$E = eU \geq E_{kin,max}. \quad (\text{A.4})$$

Über den (frei wählbaren) Abstand d_i der inneren Parabel zum Umkehrpunkt auf der virtuellen Parabel (x_v, y_v) wird zunächst der korrespondierende Punkt auf der inneren Parabel errechnet

$$x_i = x_v + \frac{d_i}{\sqrt{1/m_t^2 + 1}}, \quad y_i = y_v - \frac{d_i}{\sqrt{m_t^2 + 1}}. \quad (\text{A.5})$$

Mit Hilfe des Einfallswinkels γ der Elektronen zum inneren Netz errechnet sich der Abstand d_{ia} zwischen innerem und äußerem Punkt (bei fest vorgegebener kinetischer Energie und elektrischem Feld) analog zur Formel für die Wurfhöhe eines schiefen Wurfes zu

$$d_{ia} = \frac{d_i \cdot eU}{E_{kin} \cdot \sin^2 \gamma}. \quad (\text{A.6})$$

Damit lauten die Koordinaten des Punktes auf der äußeren Parabel

$$x_a = x_i - \frac{d_{ia}}{\sqrt{1/m_t^2 + 1}}, \quad y_a = y_i + \frac{d_{ia}}{\sqrt{m_t^2 + 1}} \quad (\text{A.7})$$

Da es keine Konstruktionsbedingung für d_i , bzw. d_{ia} gibt, läßt sich das Abbildungsverhalten der Reflektoren mit Hilfe eines freien Parameters optimieren. In der Nähe des inneren Netzes ist das elektrische Feld aufgrund der Maschenbreite nicht homogen. Die Maschengröße bestimmt die Stärke des Durchgriffs. Sein Einfluß auf die Flugbahn der Elektronen ist um so geringer, je größer die Eindringtiefe d_i der Elektronen in den Raum zwischen den Elektroden ist. Wäre die Eindringtiefe für alle Einfallswinkel γ konstant, würde durch den Winkelterm in Gleichung (A.6) der Radius der äußeren Elektrode schnell über alle Maßen ansteigen. Daher sollte d_i am Scheitelpunkt des Paraboloiden maximal sein ($d_i = d_{i,max} \approx$ Netzabstand am Scheitelpunkt) und als Funktion von x_v bis zum minimalen Wert $d_{i,min}$ (\approx Maschenweite w) an der Öffnung des Paraboloiden abnehmen. Das ist bei dem Punkt, an dem das innere Netz gerade noch transparent ist.

Die Form der Elektronennetze wird also neben dieser Berechnungsvorschrift von den folgenden vorzugebenden Parametern bestimmt: Die Brennweite F gibt die Form der virtuellen Parabel vor, also ob sie schlank oder weiter geöffnet ist. Die Eindringtiefe $d_i(x_v)$, bzw. ihre Funktion in Abhängigkeit vom zu berechnenden Parabelpunkt (x_v, y_v)

bestimmt die Form der äußeren Elektrode in Abhängigkeit von der inneren. Das Verhältnis zwischen der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen und der felderzeugenden elektrischen Ablenkspannung U zwischen den Netzen beträgt normalerweise $E_{kin} = e \cdot U$ und geht linear in den Abstand zwischen innerer und äußerer Elektrode ein.

A.3 Realisierung

Die in obiger Berechnungsvorschrift einzusetzenden Parameter wurden nach folgenden Gesichtspunkten optimiert: Das Außenmaß der Spiegel wurde auf den Innendurchmesser der Elektronenflugstrecke von 135 mm begrenzt. Der größte Raumwinkel der Emission wird erfaßt, wenn die Brennweite F möglichst klein und damit der Elektronenspiegel sehr lang und schmal ist. Andererseits wird zur Parabelöffnung hin der Reflexionswinkel immer flacher und damit die Transmission schlechter. Daher müssen die Elektronennetze für lange Paraboloiden transparenter sein, als für kurze. Aus Gründen der Eigenstabilität der Netze kann daher F nicht beliebig klein sein.

Die Grenzwerte der Eindringtiefe d_i bestimmen stark den Außendurchmesser der Reflektoren. Sie werden in Abhängigkeit der gewählten Brennweite festgelegt. $d_i(x)$ variiert als (frei gewählte) Funktion der x_v -Koordinate

$$d_i(x_v) = d_{i,max} - \Delta d_i \cdot \sqrt[5]{x_v / x_{v,max}} , \quad (A.8)$$

mit $\Delta d_i = d_{i,max} - d_{i,min}$, der minimalen bzw. maximalen Eindringtiefe $d_{i,min}$ und $d_{i,max}$, und der Gesamtlänge des (virtuellen) Paraboloiden $x_{v,max}$.

Die Reflektoren wurden unter der Maßgabe entwickelt, daß Elektronen mit $E_{kin} = 3$ eV beim Eintritt am Scheitelpunkt der Paraboloiden gerade noch reflektiert werden. Die elektrische Spannung U zwischen den Netzen beträgt dann $U = E_{kin}/e = 3$ V. Sollen

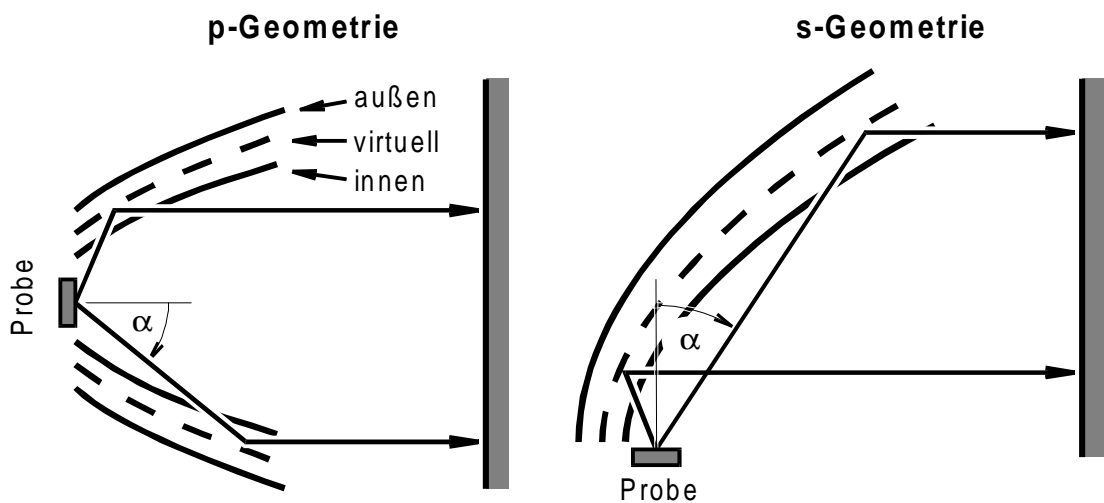


Abbildung A.2: Verschiedene Geometrien für Elektronenspiegel. In p-Anordnung ist die Probennormale parallel zur optischen Achse, in s-Anordnung senkrecht dazu ausgerichtet. Eingezeichnet ist der Emissionswinkel bezüglich der Probennormalen α .

Elektronen höherer kinetischer Energie reflektiert werden, muß die elektrische Spannung entsprechend angepaßt werden. Damit sind die Reflektoren prinzipiell für alle Elektronenenergien geeignet.

Es wurden Elektronenspiegel in zwei verschiedenen Geometrien verwirklicht (siehe Abbildung A.2): In p-Anordnung (links) ist die Probennormale parallel zur optischen Achse ausgerichtet. Um die Probe an den Brennpunkt zu bringen, muß hierbei wegen der Größe des Probenhalters und der Probe der Scheitelpunkt der Spiegel offenbleiben. In s-Anordnung (rechts) ist nur ein halber Paraboloid als Spiegel ausgeformt und die Probennormale steht senkrecht zur optischen Achse.

Die Unterschiede in der Reflektivität dieser Geometrien zeigen die Transmissionskurven in Abbildung A.3, die hier exemplarisch für eine bestimmte Netzsorte (Cu-Drahtnetz, $w = 0,8 \text{ mm}$ und $d = 0,112 \text{ mm}$) durchgeführt wurde. Die durchgezogenen Linien gelten für Paraboloiden mit $F = 7,5 \text{ mm}$ und der Länge $L = 68 \text{ mm}$, die gestrichelten für $F = 1,45 \text{ mm}$ mit $L = 150 \text{ mm}$. Beide Geometrien zeigen in Richtung Detektor, wo ihre Parabelöffnungen liegen, Transmissionslücken. Das heißt es existieren Emissionswinkel unter denen keine Intensität gemessen werden kann. Die Parabel in paralleler Ausrichtung hat eine symmetrische Transmissionslücke um die Probennormale herum ($\alpha = 0^\circ$), da sie symmetrisch zur optischen Achse gebaut ist. Die senkrechte Anordnung zeigt in

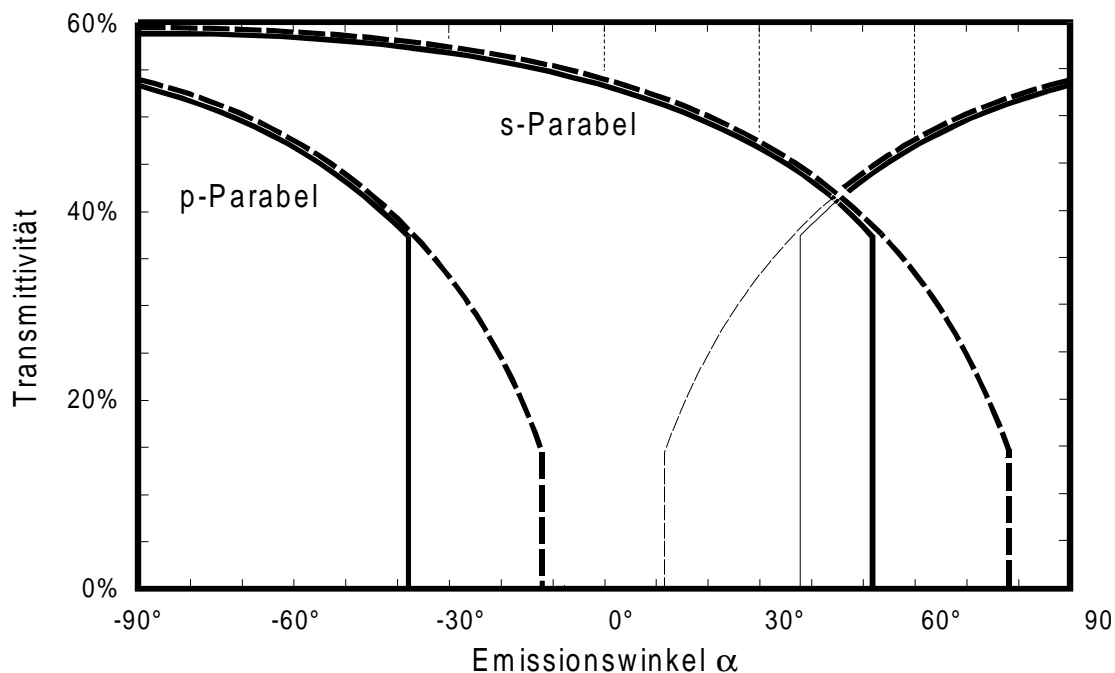


Abbildung A.3: Transmissionskurven für zweifachen Durchtritt durch ein Drahtnetz der Maschenweite $w = 0,8 \text{ mm}$ und Drahtdicke $d = 0,112 \text{ mm}$ von Parabeln unterschiedlicher Geometrie und sonst gleicher Abmessungen. Der Emissionswinkel α ist bezüglich der Probennormalen angegeben. Für die durchgezogenen Linien ist $F = 7,5 \text{ mm}$ und damit $x_{\max} = 68 \text{ mm}$ bei $d_i = 1,0$ bis $2,0 \text{ mm}$. Für die gestrichelte Linien gilt $F = 1,45 \text{ mm}$, $x_{\max} = 150 \text{ mm}$ bei $d_i = 0,2..0,5 \text{ mm}$. $\alpha = 0^\circ$ entspricht der Emission entlang der Probennormalen.

dieser Richtung eine gute Transmission und hat die Lücke tangential zur Probenoberfläche (um $\alpha = 90^\circ$).

In der p-Anordnung können Elektronen direkt von der Probe zum Detektor gelangen, ohne vorher am Paraboloiden reflektiert zu werden. Da sie eine kürzere Strecke zurücklegen, als die reflektierten, müssen sie ausgeblendet werden. Das führt zu den senkrechten Abschneidekanten in den Transmissionskurven für die p-Parabeln. Die Abschneidekanten der Transmissionskurven der s-Parabeln folgt aus deren maximalen äußeren Länge von $x_{max} = 68$ mm und damit maximalen Emissionswinkel von $\alpha = 78^\circ$.

Die s-Geometrie besitzt gegenüber der p-Geometrie den Vorteil, daß sie über weite Winkelbereiche eine bessere Transmittivität besitzt. Weiterhin kann ein Reflektor dieser Geometrie bei PES aus Festkörpern Elektronenemissionen senkrecht zur Oberfläche reflektieren, in welcher in der Regel die größte Intensität zu erwarten ist. Zusätzlich ist die Normalemission von Festkörpern oft von physikalischen Interesse.

Um den eingesammelten Winkelbereich gegenüber der durchgezogenen Linien zu vergrößern, muß der Elektronenspiegel verlängert werden. Wie oben schon beschrieben, muß mit der Verringerung der Brennweite F gleichzeitig die Eindringtiefe verringert werden. Für die gestrichelt gezeichneten Transmissionskurven für $F = 1,45$ mm beträgt d_i zwischen 0,2 und 0,5 mm. Technisch ist die geringere Brennweite nicht so leicht zu realisieren und die geringe Eindringtiefe liegt innerhalb des Felddurchgriffs durch das innere Netz. Daraus folgt eine in der Praxis deutlich schlechtere Abbildungseigenschaft, als für Reflektoren größerer Brennweite.

Die Abbildungs- und Sammeleigenschaften der berechneten Reflektoren zeigt Tabelle A.1. In der ersten Spalte ist der gesamte (Halb-)Raumwinkel angegeben, über den Elektronen von den Reflektoren eingesammelt werden. Weiterhin wurde unter der Annahme einer $\cos^2(\alpha)$ -Intensitätsverteilung der Photoelektronemission um die Probennormale herum der Anteil der reflektierten Elektronen bezüglich der Anzahl aller emittierten

Tabelle A.1: Errechnete Signalverstärkung durch Paraboloiden mit „idealem“ Netz ($w \times d$) = $0,8 \times 0,112$ mm. Die linke Tabelle gilt für alle reflektierten Elektronen, die rechte Tabelle für reflektierte und durch axial montierten Detektor (40 mm Durchmesser) detektierbare Elektronen.

vom Reflektor reflektierte Elektronen			vom Detektor theoretisch nachweisbar			
Halbraum [2π]	Signal bzgl. Emission	Gesamt- verstärkung	Halbraum [2π]	Signal bzgl. Emission	Gesamt- verstärkung	
Reflektor $F = 7,5$ mm, $x_{max} = 68$ mm, $d_i = 1,0..2,0$ mm:						
p-Parabel:	80,1 %	12,4 %	4,43	28,0 %	0,5 %	0,18
s-Parabel:	90,1 %	31,8 %	11,34	64,0 %	23,8 %	8,51
Reflektor $F = 1,45$ mm, $x_{max} = 150$ mm, $d_i = 0,2..0,5$ mm:						
p-Parabel:	98,1 %	24,5 %	8,73	95,9 %	22,7 %	8,09
s-Parabel:	99,0 %	32,7 %	11,68	97,9 %	32,7 %	11,68

Elektronen errechnet. Die jeweils letzte Spalte zeigt die erwartete Intensitätserhöhung bei Einsatz der Reflektoren als Verstärker für Elektronensignale. Die Spalten „Signal bzgl. Emission“ und „Gesamtverstärkung“ berücksichtigen die in Abbildung A.3 gezeigten Signalabschwächungen durch die zweifache Transmission durch das Innennetz.

Die obere Hälfte von Tabelle A.1 entspricht den durchgezogenen, die untere Hälfte den gestrichelten Transmissionskurven in Abbildung A.3. Die linke Seite der Tabelle zeigt die Werte für alle vom Elektronenspiegel reflektierten Elektronen. Die rechte Tabellenhälfte zeigt die Werte unter Berücksichtigung, daß nicht alle reflektierten Elektronen innerhalb des Detektordurchmessers von 40 mm zur optischen Achse reflektiert werden und somit vom verwendeten Elektronendetektor nicht nachgewiesen werden.

Tabelle A.1 zeigt übereinstimmend mit Abbildung A.3, daß die Paraboloiden in s-Geometrie generell einen größeren Raumwinkel abdecken, als in p-Geometrie. In der kurzen Parabelversion wird in der p-Geometrie das Gesamtsignal tatsächlich abgeschwächt, während in der s-Version am Detektor noch eine Verstärkung um den Faktor 8,5 übrigbleibt. Bei den gestreckten Parabeln werden fast alle reflektierten Elektronen auch nachgewiesen. Hier erreicht auch die p-Parabel eine Verstärkung von über 8, während die s-Parabel um den Faktor 11,5 verstärkt.

Diese Werte wurden für die Transmission durch „ideale“ Netze errechnet, d. h. als ob die Drahtstege flach in einer Ebene miteinander verbunden wären. Da es sich erstens um gewobene Netze handelt und zweitens an den Rändern der Netze Feldverzerrungen entstehen, ist der in Realität zu erwartende Intensitätsgewinn niedriger, als hier berech-

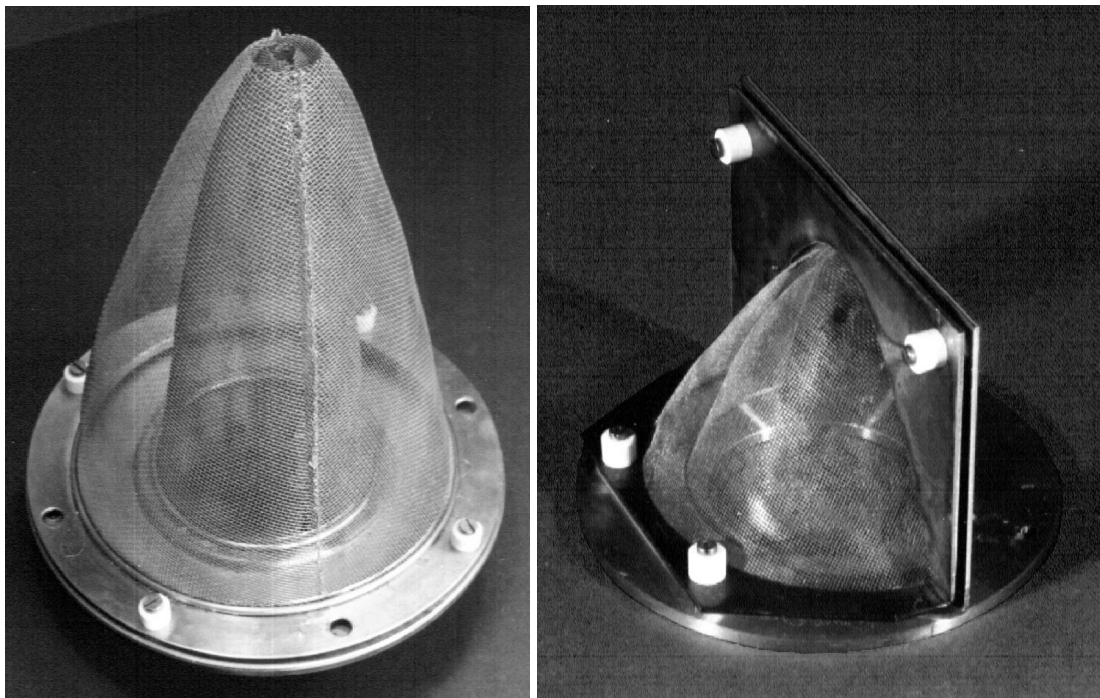


Abbildung A.4: Fotos der eingesetzten Elektronenspiegel. Links für p-, rechts für s-Anordnung. Durchmesser der Innenelektroden an der Öffnung links 59 mm, rechts 96 mm. Die Basisplatten haben gleichen Durchmesser von 135 mm.

Tabelle A.2: theoretische Signalverstärkung für p-Parabel mit „feinerem“ Innennetz ($0,46 \times 0,05$) mm.

	vom Reflektor reflektierte Elektronen			vom Detektor theoretisch nachweisbar		
	Halbraum [2 π]	Signal bzgl. Emission	Gesamt- verstärkung	Halbraum [2 π]	Signal bzgl. Emission	Gesamt- verstärkung
Reflektor $F = 1,45$ mm, $x_{max} = 150$ mm, $d_i = 0,2..0,5$ mm, Netz ($w \times d$) = $0,46 \times 0,05$ mm						
p-Parabel:	98,1 %	30,0 %	10,71	95,9 %	27,6 %	9,85

net. Aufgrund dieser Daten wurden die zwei in Abbildung A.4 gezeigten Parabelreflektoren verwirklicht.

Für eine p-Anordnung wurde ein feineres Innennetz ($w \times d$) = $0,46 \times 0,05$ mm gewählt, um mit $F = 1,45$ mm die durch die kleine Eindringtiefe ($0,2..0,5$ mm) entstehenden Abbildungsfehler zu verringern. Das ergibt die in Tabelle A.2 angegebenen Reflexionseigenschaften.

Der zweite Paraboloid für die s-Anordnung konnte wegen der besseren Reflexionseigenschaften mit dem formstabileren Netz ($w \times d$) = $0,8 \times 0,112$ mm, $F = 7,5$ mm und „sicherer“ Eindringtiefe ($d_i = 1,0..2,0$ mm) realisiert werden.

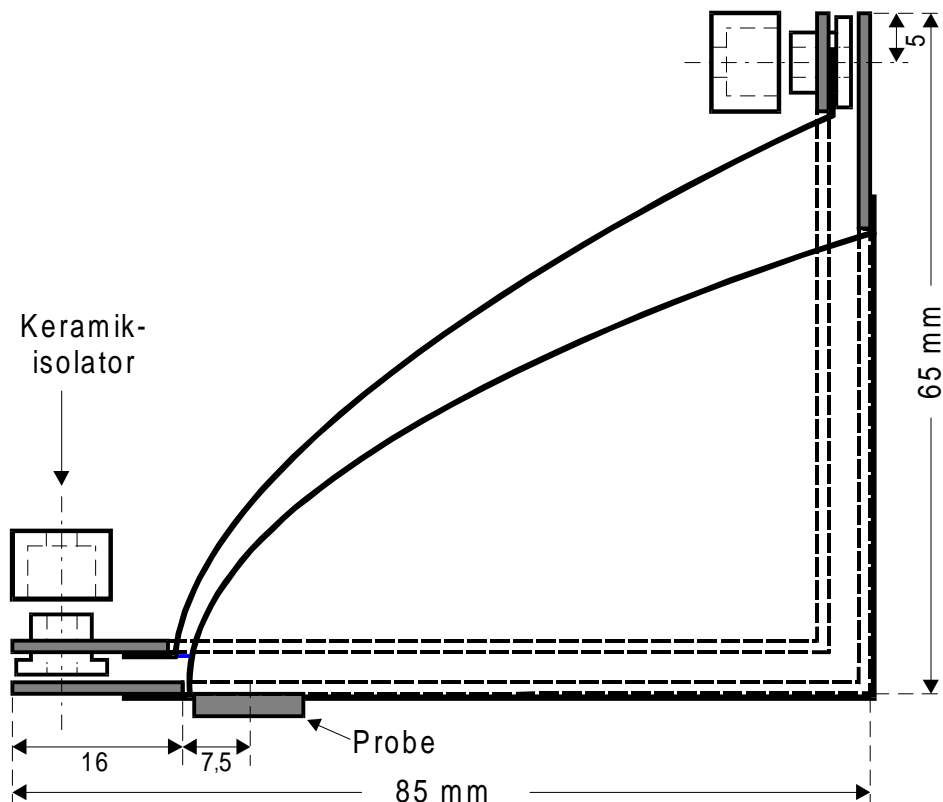


Abbildung A.5: Schnittzeichnung der Rahmenkonstruktion eines verwendeten Elektronenspiegels für senkrechte Probenanordnung mit $F = 7,5$ mm. Bis auf die Isolatoren bestehen alle Teile aus Kupfer.

Zur Herstellung dieser freitragenden Netze wurde ein spezielles Tiefziehverfahren entwickelt. Dazu wurden eine Positiv- und eine Negativform mit Hilfe einer numerisch gesteuerten CNC-Fräsmaschine erstellt. Da ein vollständiger Reflektor aus zwei unterschiedlichen Netzen besteht, werden insgesamt vier Formen pro Reflektor benötigt. Eine schematische Schnittzeichnung durch einen s-Reflektor zeigt Abbildung A.5.

A.4 Abbildungseigenschaften

Die Bahngleichung des Elektrons im elektrischen Feld eines Plattenkondensators („schiefer Wurf“) lautet

$$y'(x') = [1 - x'/W] \cdot x' \tan \gamma \quad (\text{A.9})$$

mit dem Schnittwinkel γ zwischen Flugbahn und Innennetz, den Koordinaten x' , y' parallel und senkrecht zum Innennetz und der Weite des Wurfs (= Distanz zwischen Ein- und Austrittspunkt)

$$W = \frac{E_{kin}}{E_{Pass}} \frac{4d_i}{\tan \gamma} = \frac{4H}{\tan \gamma} , \quad (\text{A.10})$$

mit der kinetischen Elektronenenergie E_{kin} , der Konstruktionsvorgabe $E_{Pass} = 3 \text{ eV}$ und der vorgegebenen Eindringtiefe d_i und der Wurfhöhe

$$H = d_i \frac{E_{kin}}{E_{Pass}} . \quad (\text{A.11})$$

Für den Fall $E_{kin} = E_{Pass}$ ist die Eindringtiefe gleich der Wurfhöhe $d_i = H$. Nur dann liegt der Umkehrpunkt der Elektronenbahnen auf der idealen Parabel. Für andere kinetische Energien ergeben sich somit Abweichungen vom idealen Verhalten.

Nach Gleichung (A.11) skalieren die Abbildungseigenschaften der Reflektoren mit der angelegten Reflektionsspannung U . Bei einer Reflektionsspannung von $2 \cdot U$ zeigen Elektronen mit doppelter kinetischer Energie die gleiche Flugbahn wie Elektronen einfacher Energie bei $1 \cdot U$. Damit sind die Reflektoren nach Anpassung der Reflektionsspannung an die Maximalenergie der zu detektierenden Elektronen nach (A.4) für beliebige Elektronenenergien geeignet.

Die Länge der Flugbahnen innerhalb des elektrischen Feldes L_{Feld} variiert nach Gleichung (A.10) mit der kinetischen Energie und dem Schnittwinkel zum inneren Elektrodenetz. Abbildung A.6 zeigt die numerisch bestimmten Werte der nach den Gleichungen (A.1) bis (A.8) realisierten Reflektoren (Tabelle A.1 und A.2) in p- und s-Geometrie. Berücksichtigt wurden dabei die in Abbildung A.3 gezeigten Reflektionslücken, die zu den senkrechten Abschneidekanten führen. Weiterhin können schnelle Elektronen mit genügend kinetischer Energie das Innen- und Außennetz durchqueren ohne reflektiert zu werden. Diese Reflexionsgrenzen wurden gestrichelt eingezeichnet. Dies betrifft besonders den s-Reflektor, bei dem Elektronen bei Emission in Richtung des Parabel-Scheitelpunktes

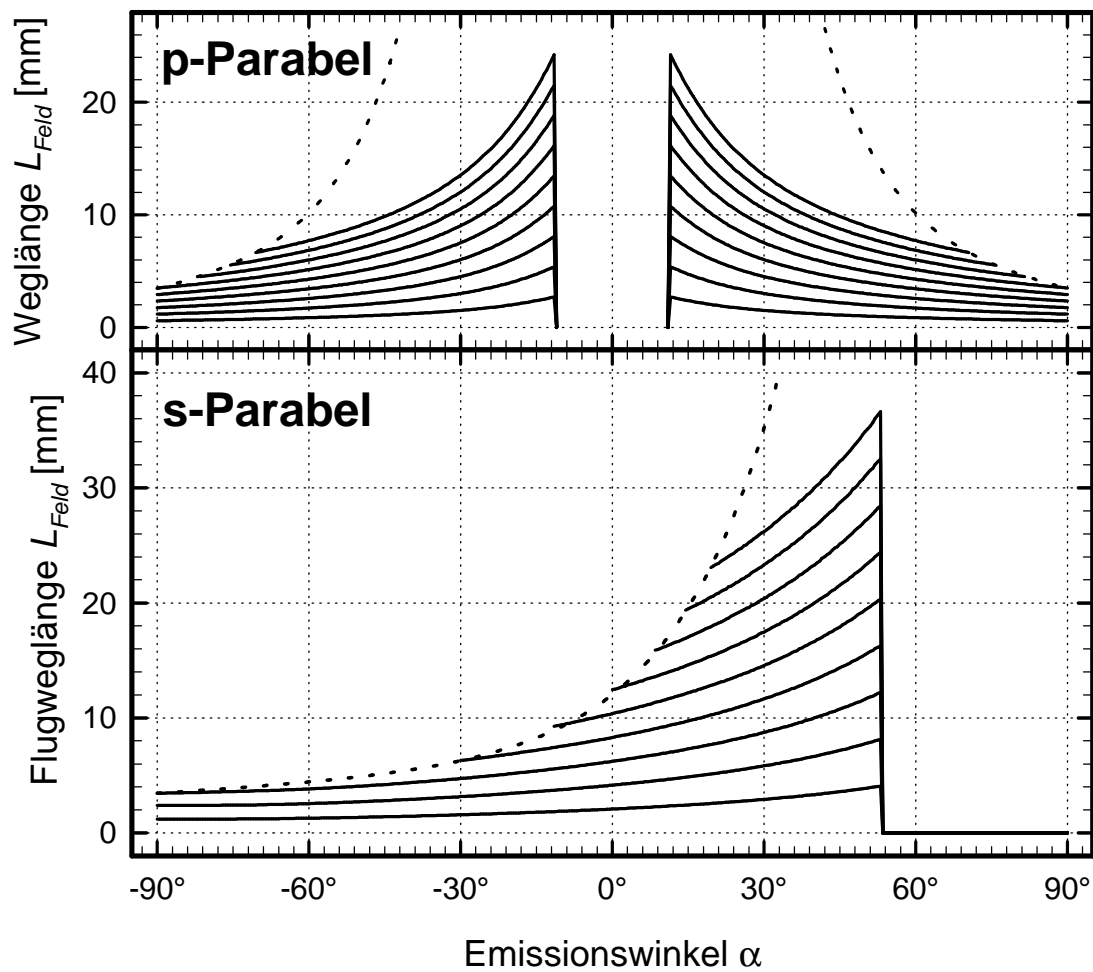


Abbildung A.6: Die Länge des Elektronenflugweges innerhalb des reflektierenden elektrischen Feldes zeigt eine starke Abhängigkeit vom Emissionswinkel α und der Elektronenenergie E_{kin} . Die Wege wurden für E_{kin} zwischen 1 und 9 eV in 1 eV-Schritten berechnet. Hohe kinetische Energien führen zu langen Flugwegen im elektrischen Feld. Ein Emissionswinkel von $\alpha = 0^\circ$ in s-Geometrie entspricht einem Winkel von $\pm 90^\circ$ in p-Geometrie. Die tatsächlichen Längenmaße der Reflektoren wurden berücksichtigt (senkrechte Abschneidekanten). Unter bestimmten Winkeln durchqueren Elektronen ab gewisser kinetischer Energie Innen- und Außennetz und werden nicht mehr reflektiert (gestrichelt eingezeichnet).

($\alpha = -90^\circ$) senkrecht auf die Netzoberflächen treffen und die Reflektionsspannung im Falle $E_{kin} > E_{Pass}$ überwinden können.

Um die Verlängerung der Weglänge im elektrischen Feld durch eine konstruktive Erhöhung der Eindringtiefe d_i zu erfassen, muß berücksichtigt werden, daß einer Emission senkrecht zur Flugstrecke ($\phi = 90^\circ$) in p-Geometrie einem Winkel von $\pm 90^\circ$ und in s-Geometrie ein Emissionswinkel von $\alpha = 0^\circ$ entspricht. Unter diesem Winkel beträgt die Weglänge für 3 eV-Elektronen im elektrischen Feld bei der Parabel mit geringer Eindringtiefe (s-Parabel, Tabelle A.1 unten) 1,8 mm und bei großer Eindringtiefe (p-Parabel, Tabelle A.1 oben) 6,2 mm.

Einer Flugbahnverlängerung im elektrischen Feld steht natürlich eine Verkürzung der Bahn L_{frei} außerhalb des Feldes gegenüber. L_{frei} ist die Summe der Wege vom Erzeugungs- zum Feldeintrittspunkt (x_1, y_1) und vom Fel Austrittspunkt (x_2, y_2) zum Detektor. Werden die Elektronen im Brennpunkt $(F, 0)$ der Parabel erzeugt, so gilt

$$L_{frei} = \sqrt{y_1^2 + (x_1 - F)^2} + L - (x_2 - F) , \quad (A.12)$$

mit L als Abstand zwischen Brennpunkt und Detektor.

Unter der bereits bei der Reflektorenkonstruktion benutzten Annahme, das elektrische Feld sei für jede einzelne Elektronenflugbahn konstant, homogen und senkrecht zur Tangente an die vorgegebene virtuelle Parabel lassen sich die Ein- und Austrittspunkte aus den Punkten der virtuellen Parabel (x_v, y_v) errechnen.

$$\begin{aligned} x_1 &= x_v - s \cdot \sin(\phi - 90^\circ) \\ y_1 &= y_v - s \cdot \cos(\phi - 90^\circ) \\ x_2 &= x_1 + W \cdot \cos \gamma \\ y_2 &= y_1 + W \cdot \sin \gamma \end{aligned} \quad (A.13)$$

mit $s = d_i(x_v)/\sin \gamma$, $\tan(\phi - 90^\circ) = (x_v - F)/y_v$ und der Wurfweite im Feld W .

Um die Auswirkung der Flugbahnänderungen in Abhängigkeit der Elektronenenergie und des Schnittwinkels γ auf die gemessene kinetische Energie zu bestimmen, addiert man die einzelnen Flugzeiten

$$\begin{aligned} t_{frei} &= L_{frei} \sqrt{\frac{m_e}{2E_{kin}}} \\ t_{Feld} &= \frac{d_i}{E_{kon} \sin \gamma} \sqrt{8m_e E_{kin}} \end{aligned} \quad (A.14)$$

und bestimmt mittels der experimentell gemessenen Gesamtflugzeit $t_{ges} = t_{frei} + t_{Feld}$ unter Annahme der bekannten Flugweglänge $L_{ges} = L + 2 \cdot F$ die zugehörige kinetische Energie

$$E_{ges} = \frac{m_e}{2} \frac{L_{ges}^2}{t_{ges}^2} \quad (A.15)$$

mit

$$\begin{aligned} L_{ges} &= L + 2 \cdot F , \\ t_{ges} &= t_{frei} + t_{Feld} \end{aligned} \quad (A.16)$$

Zur Verdeutlichung sei hier nochmal erwähnt, daß E_{ges} die errechnete kinetische Energie der Elektronen darstellt. Die Differenzen zur tatsächlichen kinetischen Energie E_{kin} beim Austritt aus der Probenoberfläche der Elektronen

$$dE = E_{ges} - E_{kin} \quad (A.17)$$

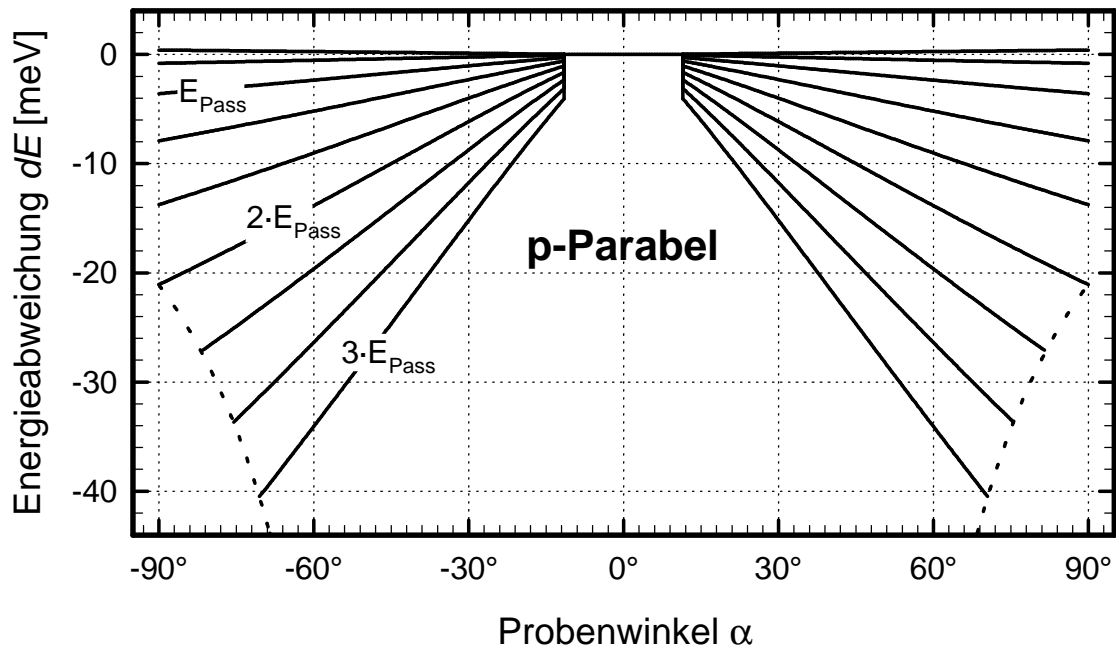


Abbildung A.7: Energieabweichung zwischen tatsächlicher und gemessener Elektronenenergie durch Flugwegverlängerung bzw. -verkürzung im elektrischen Feld. Die Reflektoren wurden für $E_{Pass} = 3 \text{ eV}$ optimiert. Eingezeichnet sind Kurven für Elektronen in $1/3 \cdot E_{Pass}$ -Schritten. Gestrichelt eingezeichnet sind die Abweichung für Elektronen der Energie $E_{kin} = E_{gr}$ (siehe Text).

sind in Abbildung A.7 und A.8 als Funktion vom Emissionswinkel α bezüglich der Probennormalen und der Elektronenenergie als Parameter gezeigt. Dabei wurden jeweils die schon in Abbildung A.3 gezeigten Transmissionslücken berücksichtigt. Negative dE bedeuten nach Gleichung (A.17), daß die aus der Flugzeit t_{ges} errechnete Elektronenenergie E_{ges} kleiner als die tatsächliche Energie des Elektrons bei seiner Emission im Brennpunkt der Parabel ist.

Wenn die Eindringtiefe der Reflexionsbahn eines Elektrons bei einer bestimmten kinetischen Energie E_{kin} größer als der lokale Netzabstand d_{ia} ist, so wird das Elektron nicht reflektiert, sondern tritt auf der Rückseite des Außennetzes aus dem Reflektor aus. Dementsprechend resultiert aus dem Gleichsetzen der Gleichung (A.6) mit (A.11) die Grenzbedingung für die maximale unter einem bestimmten Winkel noch zu reflektierende kinetische Energie E_{gr}

$$\begin{aligned} H(E_{kin}) &= d_{ia}(\gamma) \\ \Rightarrow E_{gr} &= \frac{eU}{\sin^2 \gamma} \end{aligned} \quad (A.18)$$

Die Reflexionsgrenze E_{gr} ist in Abbildung A.7 und A.8 gestrichelt eingezeichnet.

Um den Einfluß der Eindringtiefe unabhängig von der Parabelgeometrie zu bewerten, müssen wie bei der Beurteilung der Flugweglänge auch hier die Energieabweichungen der p-Parabel in $\pm 90^\circ$ mit denen der s-Parabel in 0° -Richtung verglichen werden. Es

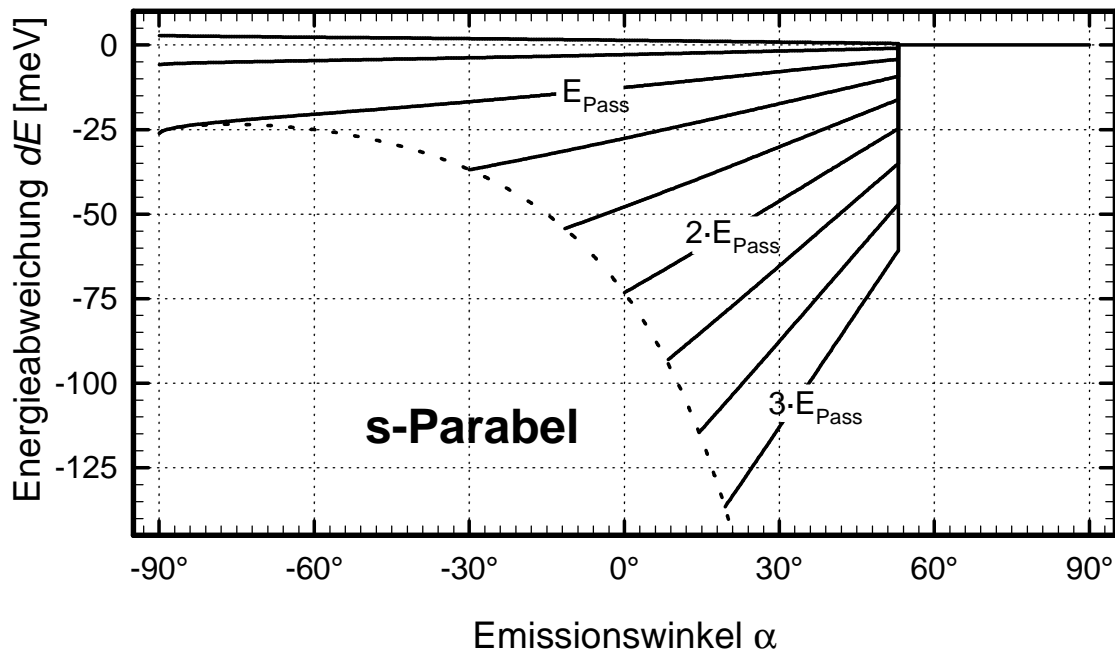


Abbildung A.8: Energieabweichung zwischen tatsächlicher und gemessener Elektronenenergie durch Flugwegverlängerung bzw. –verkürzung im elektrischen Feld für die s-Parabel mit großer Eindringtiefe d_i .

ergeben sich die in Tabelle A.3 gezeigten Werte für Emission senkrecht und unter 45° zur Verbindungslinie Probe-Detektor.

Benutzt wurden die Werte der realisierten Reflektoren (Tabelle A.1 und A.2) in p- und s-Geometrie unter Berücksichtigung der Randwerte der reflektierten Emissionswinkel. Zu beachten ist, daß die hier errechneten Abweichungen durch die parabelförmigen Reflexionsbahnen der Elektronen begründet sind und nicht durch Fertigungstoleranzen oder Feldverzerrungen durch gewobene Netze verursacht werden.

Tabelle A.3: Vergleich von Weglänge der Wurfparabel und Energieabweichung für verschiedene Parabelgeometrien unter gleichen Parabelwinkeln ϕ . Es gilt $dE = E_{ges} - E_{kin}$.

ϕ	Geometrie	α	E_{Pass}	L_{Feld}	dE [meV]
90°	p	$\pm 90^\circ$	1	1,8	-3,6
			2	3,5	-21,1
			3	5,3	-
	s	0°	1	6,2	-12,5
			2	12,5	-73,2
			3	18,6	-
135°	p	$\pm 45^\circ$	1	3,3	-1,7
			2	6,6	-10,0
			3	9,8	-24,7
	s	$+ 45^\circ$	1	10,8	-5,5
			2	21,5	-32,1
			3	32,3	-78,9

Die Abweichungen sind generell für die s-Geometrie größer, als für die p-Geometrie und nehmen zur Öffnung der Parabeln hin ab, was in p-Geometrie um die Probennormale, in s-Geometrie senkrecht zur Probennormalen liegt. Beides läßt sich durch die Eindringtiefe d_i erklären. Bei der Konstruktion der s-Parabel wurde d_i generell größer gewählt, als bei der p-Parabel und zweitens nimmt d_i bei beiden Geometrien zur Parabelöffnung hin ab.

Diese Energieabweichungen lassen sich bei der Auswertung der Flugzeitspektren zum Teil durch eine Korrekturfunktion in Abhängigkeit der Elektronenenergie herausrechnen. Da am Detektor nicht unterschieden wird, aus welchem Emissionswinkel ein detektiertes Elektron stammt, kann diese Korrektur nur einen Mittelwert über alle reflektierten Emissionswinkel berücksichtigen. Sie beträgt bei Verwendung der p-Parabel für z. B. 5 eV-Elektronen 7,4 meV und bei der s-Parabel 35,2 meV. Die nach mittlerer Korrektur resultierenden Energieabweichungen betragen maximal $\pm 6,3$ meV bzw. $\pm 19,1$ meV und sind wieder kleiner, als das Auflösungsvermögen des verwendeten Elektronenspektrometers (vergleiche Abbildung 3.7) bei konstanter Zeitauflösung ($dE(5 \text{ eV}) = 75 \text{ meV}$).

Bei Benutzung eines ortsauflösenden Detektors kann über den radialen Abstand des Aufttrittspunktes auf dem Detektor zur optischen Achse auf den Emissionswinkel α geschlossen werden. Da bei gegebenen Emissionswinkel zu jeder Emissionsenergie eineindeutig eine Energiekorrektur zugeordnet ist, kann in diesem Fall die Energieabweichung dE durch unterschiedlich lange Flugbahnen innerhalb des elektrischen Reflexionsfeldes vollständig korrigiert werden.

Somit ist bei der Konstruktion von Elektronenreflektoren möglich, über die vorgegebene Eindringtiefe d_i als Funktion des Emissionswinkels die Abbildungseigenschaften der Reflektoren zwischen zwei extremen Abbildungsfehlern zu optimieren, und zwar unabhängig von der gewählten Reflexionsgeometrie. Im Extrem der geringen Eindringtiefe findet die Reflexion der Elektronen im Bereich der Maschenweite des inneren Reflektor-netzes statt und führt zunehmend zur Streuung der Elektronen aus der Detektorrichtung heraus. Das andere Extrem der großen Eindringtiefe ins reflektierende Feld läßt zumindest bei nicht winkelauflösenden Detektoren die energetische Abweichung stark ansteigen.

A.5 Schlußbetrachtung

Die Wahl der Reflexionsgeometrie spielt dann eine Rolle, wenn im Experiment eine winkelabhängige Emissionscharakteristik zu erwarten ist. Bei ungerichteter Emission, wie zum Beispiel der Photoemission von Gasen, verbleibt dennoch ein Vorteil der s-Geometrie, daß sie bei Reflexion eines relativ großen Raumwinkels bessere Transmission des inneren Reflektornetzes bietet als die p-Geometrie. Bei reiner azimuthaler Emissionsabhängigkeit bietet die s-Geometrie den Vorteil, alle Winkel zwischen tangentialer und normaler Emission mit guter Transmission zu reflektieren, während in p-Geometrie gerade der bei Festkörperemission interessante Bereich um die Normal-

emissionsrichtung mit geringer Transmission oder gar nicht reflektiert wird. Nur in Experimenten mit polarwinkelabhängiger Ausstrahlungscharakteristik mit starker Emission tangential zur Probenoberfläche ist die parallele Geometrie der senkrechten vorzuziehen.

Ein Punkt, der bei der Konstruktion von Elektronenreflektoren in Betracht gezogen werden muß, ist die Wahl der Eindringtiefe der Elektronen ins elektrische Feld, das heißt die Wurfhöhe der Umkehrparabeln. Die daraus resultierende Bahnverlängerung im elektrischen Feld kann zu einer deutlichen Verlängerung der Elektronenflugzeit zum Detektor führen, was eine entsprechende Energieabweichung zur Folge hat.

Entschließt man sich, bei einem Photoemissionsexperiment Elektronenreflektoren einzusetzen, sollte man sich über die energetischen Meßfehler im klaren sein und jede gemessene Flugzeit unter Berücksichtigung der verwendeten Reflexionsspannung und der zu errechnenden Eindringtiefe für jede Emissionsenergie korrigieren.

B Literaturverzeichnis

- [ABN 86] *Unfilled levels and excited states of adsorbates on metal surfaces*, P. Avouris, P. S. Bagus, C. J. Nelin, J. El. Spec. Rel. Phen. **38**, 269 (1986)
- [ABP 95] *Femtosecond Time-Resolved Measurement of Electron Relaxation at metal Surfaces*, M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, Chem. Phys. **99**, 1504 (1995)
- [ABP 96] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, Chem. Phys. **205**, 127 (1996)
- [Bar 92] *Angle-resolved photoemission and LEED from rare-earth metals*, S. D. Barrett, Surf. Sci. Rep. **14**, 271 (1992)
- [BBE 93] U. Bischler, E. Bertel, Phys. Rev. Lett. **71**, 2296 (1993)
- [BBN 79] *Band Structure of Thodium and Photoemission*, G. Borstel, W. Braun, M. Neumann, G. Seitz, Phys. Stat. Sol. B **95**, 453 (1979)
- [Bec 76] *Photodiode and holder with 60 psec response time*, G. Beck, Rev. Sci. Instr. **47**, 849 (1976)
- [Ber 94a] *Symmetry of Surface States*, E. Bertel, Phys. Rev. B **50**, 4925 (1994)
- [Ber 94b] *Surface states and chemical reactivity of metals*, E. Bertel, Proc. 134th WE-Heraeus Sem. 1994: Electr. surf. and interface states on metallic systems; Eds.: E. Bertel, M. Donath; World Scientific Singapore
- [Ber 95] *One- and two-dimensional surface states on metals*, E. Bertel, Surf. Sci. **331**, 1136 (1995)
- [Bly 64] G. J. Blyholder, J. Phys. Chem. **68**, 2272 (1964)
- [Bly 74] *CNDO model and interpretation of the photoelectron spectrum of CO chemisorbed on Ni*, G. Blyholder, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 865 (1974)
- [BNB 83] *Bonding of CO to metal surfaces: A new interpretation*, P. S. Bagus, C. J. Nelin, C. W. Bauschlicher Jr., Phys. Rev. B **28**, 5423 (1983)
- [BNW 81] *Necessity of relativistic dipole selection rules in photoemission*, G. Borstel, M. Neumann, G. Wöhlecke, Phys. Rev. B **23**, 3121 (1981)
- [BPA 97] *The resonance lifetime and energy of an excited Cs-state on Cu(111)*, M. Bauer, S. Pawlik, M. Aeschlimann, Phys. Rev. B. **55**, 10040 (1997)
- [Bra 94] *Interactions of photons with surface*, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. **299/300**, 49 (1994)

- [Bra 96] *Neuere Entwicklungen in der Photoemissionstheorie von Festkörperoberflächen*, J. Braun, Rep. Prog. Phys. **59**, 1267 (1996)
- [BSp 64] *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*, C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. **136**, A1030 (1964)
- [BTa 81] *Vibrational EELS studies of CO chemisorption on clean and carbided (111), (100) and (110) Nickel surfaces*, C. Bertolini, B. Tardy, Surf. Sci. **102**, **131** (1981)
- [BTD 85] *Unoccupied and occupied surface states on Ni(111)*, G. Borstel, G. Thörner, M. Donath, V. Dose, A. Goldmann, Sol. Stat. Commun. **55**, 469 (1985)
- [CCo 69] *Image-Potential-induced surface bands in insulators*, M. W. Cole, M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett. **23**, 1238 (1969)
- [CDG 81] *The sticking probability, dipole moment, and absolute coverage of CO on Ni(111)*, J. C. Campuzano, R. Dus, R. G. Greenler, Surf. Sci. **102**, 172 (1981)
- [CEI 90] *A RAIRS observation of the local interaction between coadsorbed NO and CO on Ni(111)*, J. G. Chen, W. Erley, H. Ibach, Surf. Sci. **227**, 79 (1990)
- [CEK 76] *Adsorption of CO on clean and Oxygen covered Ni(111) Surfaces*, H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, Surf. Sci. **57**, 475 (1976)
- [CHü 84] *Photoemission experiments on Copper*, R. Courths, S. Hüfner, Phys. Rep. **112**, 53 (1984)
- [CLR 73] *Inelastic Effects in Photoemission: Microscopic Formulation and Qualitative Discussion*, C. D. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet, D. Saint-James, Phys. Rev. B **8**, 4552 (1973)
- [CSB 92] J. W. Chung, K. S. Shin, D. H. Baek, C. Y. Kim, H. W. Kim, S. K. Lee, C. Y. Park, S. C. Hong, T. Kinoshita, M. Watanabe, A. Kakizaki, T. Ishii, Phys. Rev. Lett. **69**, 2228 (1992)
- [CSE 74] *Adsorption of CO on a Ni(111) Surface*, K. Christman, O. Schober, G. Ertl, J. Chem. Phys. **60**, 4719 (1974)
- [DEr 74] *Theory of carbon monoxide chemisorption on transition metals*, G. Doyen, E. Ertl, Surf. Sci. **43**, 197 (1974)
- [Don 89] *Spin-Resolved Inverse Photoemission of Ferromagnetic Surfaces*, M. Donath, Appl. Phys. A **49**, 351 (1989)
- [Don 94] *Magnetic surface states of 3d ferromagnets*, M. Donath, Proc. 134th WE-Heraeus Sem. (1994): Electr. surf. and interface states on metallic systems; Eds.: E. Bertel, M. Donath; World Scientific Singapore
- [DPD 93] *Surface state Contribution to the Magnetic Moment of Ni(111)*, M. Donath, F. Passek, V. Dose, Phys. Rev. Lett. **70**, 2802 (1993)
- [EBW 77] *Absolute coverage determination of CO on Ni(111)*, W. Erley, K. Besocke, H. Wagner, J. Chem. Phys. **66**, 5269 (1977)

- [EHi 80] *Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices*, W. Eberhardt, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **21**, 5572 (1980)
- [EHK 78] *Experimental Band Structure and Temperature-Dependent Magnetic Exchange Splitting of Nickel Using Angle-Resolved Photoemission*, D. E. Eastman, F. J. Himpsel, J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **40**, 1514 (1978)
- [Ein 05] A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 132 (1905)
- [EPe 78] *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*, P. M. Echenique, J. B. Pendry, J. Phys. C **11**, 2065 (1978)
- [EPe 90] *Theory of Image States at Metal Surfaces*, P. M. Echenique, J. B. Pendry, Prog. Surf. Sci. **32**, 111 (1990)
- [EPH 80] W. E. Eberhardt, E. W. Plummer, K. Horn, J. Erskine, Phys. Rev. Lett. **45**, 273 (1980)
- [EPl 80] W. E. Eberhardt, E. W. Plummer, Phys. Rev. B **21**, 3245 (1980)
- [EWI 79] W. Erley, H. Wagner, H. Ibach, Surf. Sci. **80**, 612 (1979)
- [Fau 94] *Quantization of electronic states on metal surfaces*, T. Fauster, Appl. Phys. A **59**, 479 (1994)
- [Fau 94b] *Two-Photon Photoemission*, T. Fauster, Prog. Surf. Sci. **46**, 177 (1994)
- [FEa 74] *Photoemission spectroscopy - Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology*, P. J. Feibelman, D. E. Eastman, Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974)
- [Fei 75] *Self-Consistent Calculation of the Surface Photoelectric Effect*, P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **34**, 1092 (1975)
- [FGB 95] *Relativistic full-potential photoemission theory for ferromagnetic materials*, M. Fluchtmann, M. Grass, J. Braun, G. Borstel, Phys. Rev. B **52**, 9564 (1995)
- [FHi 83] *$2\pi^*$ -derived states for CO on Ni(111) studied by uv bremsstrahlung spectroscopy*, T. Fauster, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **27**, 1390 (1983)
- [FNB 00] *The bonding of CO to metal surfaces*, A. Föhlisch, M. Nyberg, P. Bennich, L. Triguero, J. Hasselström, O. Karis, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, J. Chem. Phys. **112**, 1946 (2000)
- [FRD 86] *Bremsstrahlung isochromat spectroscopic study of the system CO/Ni(110): Strong intermolecular interaction*, H.-J. Freund, J. Rogozik, V. Dose, M. Neumann, Surf. Sci. **175**, 651 (1986)
- [FSF 90] *Intrinsic linewidths of image-potential states on Ni(111)*, N. Fischer, S. Schuppler, T. Fauster, W. Steinmann, Phys. Rev. B **42**, 9717 (1990)
- [FSK 88] *$2\pi^*$ level of chemisorbed CO on Ni(111): Nearest-neighbor interactions versus bonding to the substrate*, K.-H. Frank, H. J. Sagner, E. E. Koch, Phys. Rev. B **38**, 8501 (1988)

- [FWi 76] *Photoemission and electron states at clean surfaces*, B. Feuerbacher, R. F. Willis, J. Phys. C **9**, 169 (1976)
- [FWi 82] *A static SIMS study of the chemisorption of CO on Ni(111)*, K. E. Foley, N. Winograd, Surf. Sci. **116**, 1 (1982)
- [GBB 93a] *Unoccupied Electronic States and Surface Barriers at Cu Surfaces*, M. Grass, J. Braun, G. Borstel, R. Schneider, H. Durr, T. Fauster, V. Dose, J. Phys. C **5**, 599 (1993)
- [GBB 93b] M. Grass, J. Braun, G. Borstel, Phys. Rev. B **47**, 15487 (1993)
- [GBB 94] *New Developments in the Theory of Photoemission*, M. Grass, J. Braun, G. Borstel, Prog. Surf. Sci. **46**, 107 (1994)
- [GDA 85] A. Goldmann, M. Donath, W. Altmann, V. Dose, Phys. Rev. B **32**, 837 (1985)
- [GDB 85] *Empty electronic states at the (100), (110), and (111) surfaces of nickel, copper and silver*, A. Goldmann, V. Dose, G. Borstel, Phys. Rev. B **32**, 1971 (1985)
- [GEF 75] W. D. Grobman, D. E. Eastman, J. L. Freeouf, Phys. Rev. B **12**, 4405 (1975)
- [GHH 85] *Two-Photon Photoemission via Image-Potential States*, K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985)
- [GHH 86] *Hydrogenic image-potential states: A critical examination*, K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, W. Steinmann, Phys. Rev. B **33**, 5241 (1986)
- [GHH 87] *Effective mass of image-potential states*, K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, W. Steinmann, Phys. Rev. B **35**, 975 (1987)
- [GMa 93] *Temperature Effects in Angle-Resolved Photoemission Spectra from Metals*, A. Goldmann, R. Matzdorf, Prog. Surf. Sci. **42**, 331 (1993)
- [Hai 95] *Electron dynamics at surface*, R. Haight, Surf. Sci. Rep. **21**, 275 (1995)
- [Ham 91] *Technical Information MCP assembly*, Hamamatsu, (1991)
- [HEa 78] *Observation of a Λ_1 -Symmetry Surface State on Ni(111)*, F. J. Himpsel, D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **41**, 507 (1978)
- [Her 77] *Final-state symmetry and polarisation effects in angle-resolved photoemission spectroscopy*, J. Hermanson, Sol. Stat. Commun. **22**, 9 (1977)
- [Him 80] *Experimental determination of bulk energy band dispersions*, F. J. Himpsel, Appl. Opt. **19**, 3964 (1980)
- [Him 83] *Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids*, F. J. Himpsel, Adv. Phys. **32**, 1 (1983)
- [Him 91] F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **43** (1991)
- [HHM 79] P. Heimann, J. Hermanson, H. Moisa, H. Neddermeier, Surf. Sci. **85**, 263 (1979)

- [HKE 79] *Experimental energy-band dispersions and exchange splitting for Ni*, F. J. Himpsel, J. A. Knapp, D. E. Eastman, Phys. Rev. B **19**, 2919 (1979)
- [HKW 96] *Ultrafast Electron Dynamics at Cu(111): Response of an Electron Gas to Optical Excitation*, T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996)
- [HKH 94] *Unoccupied adsorbate states of CO/Cu(111) analyzed with two-photon photoemission*, T. Hertel, E. Knoesel, E. Hasselbrink, M. Wolf, G. Ertl, Surf. Sci. Lett. **317**, L1147 (1994)
- [HSt 75] *Angle and Energy Dependence of Photoemission from NaCl and KCl Single Crystals*, F. J. Himpsel, W. Steinman, Phys. Rev. Lett. **35**, 1025 (1975)
- [Hüf 96] *Photoelectron Spectroscopy*, S. Hüfner, Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [Ive 28] G. E. Ives, A. R. Olpin, A. L. Johnsrud, Phys. Rev. **32**, 57 (1928)
- [Jab 96] *Flugzeit-Photoelektronen-Spektroskopie an Ni(111)- und NiO(111)/Ni(111)-Oberflächen*, C. Jabs, Diplomarbeit, Universität-GH Essen (1996)
- [JFH 84] *Calculation of the inverse photoemission from Ni(111)*, D. W. Jepsen, T. Fauster, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **29**, 1078 (1984)
- [Kan 64] *Implications of crystal momentum conservation in photo-electric emission for band-structure measurements*, E. O. Kane, Phys. Rev. Lett. **12**, 97 (1964)
- [KHH 96] *Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission*, E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl, Surf. Sci. **368**, 76 (1996)
- [KHZ 96] J. Kutzner, A. Huhmann, H. Zacharias, Opt. Quantum Electron. **28**, 283 (1996)
- [Kit 88] *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Auflage, C. Kittel, R. Oldenbourg Verlag München 1988
- [KPJ 97] *High-resolution photoelectron emission spectroscopy of surface states on Ni(111)*, J. Kutzner, R. Paucksch, C. Jabs, H. Zacharias, Phys. Rev. B **56**, 16003 (1997)
- [KSG 90] *Temperature and wave-vector dependence of the spin-split band structure of Ni(111) along the Gamma-L line*, K.-P. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt, Phys. Rev. B **42**, 10696 (1990)
- [KZa 98] *VUV generation by frequency tripling the third harmonic of a picosecond kHz Nd:YLF laser in xenon and mercury vapour*, J. Kutzner, H. Zacharias, Appl. Phys. B **66**, 571 (1998)
- [LKo 78] K. H. Lau, W. Kohn, Surf. Sci. **75**, 69 (1987)
- [LNi 81] *Calculation of inverse photoemission spectra from Ni, Pd, and Pt*, C. G. Larsson, P. O. Nilsson, Phys. Lett. **85** A, 393 (1981)

- [Lüt 95] *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, H. Lüth, Springer Verlag, Berlin (1995)
- [Mah 70a] *Angular Dependence of Photoemission in Metals*, G. D. Mahan, Phys. Rev. Lett. **24**, 1068 (1970)
- [Mah 70b] *Theory of Photoemission in Simple Metals*, G. D. Mahan, Phys. Rev. B **2**, 4334 (1970)
- [Mat 98] *Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy - Some case studies on noble-metal surfaces*, R. Matzdorf, Surf. Sci. Rep. **30**, 153 (1998)
- [MHa 93] *An Exact Phase Shift Model for Image States on Metal Surfaces with Alkali Metal Overlayers*, J. D. McNeill, C. B. Harris, Solid State Commun. **87**, 1089 (1993)
- [MJP 93] *Electrons at Metal-Insulator Interfaces I: The Effect of Xe Monolayers on the Image Potential States of Ag(111)*, W. R. Merry, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, C. B. Harris, Surf. Sci. **295**, 393 (1993)
- [MJW 78] *Calculated Electronic Properties of Metals*, V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, Pergamon Press, New York (1978)
- [MKa 81] E. G. McRae, M. L. Kane, Surf. Sci. **108**, 435 (1981)
- [MRu 80] G. Malström, J. Rundgren, Comput. Phys. Commun. **19**, 263 (1980)
- [Nil 75] P. O. Nilsson, L. Ilver, Solid State Commun. **17**, 667 (1975)
- [NMa 82] *The structure of CO on Ni(111)*, F. P. Netzer, T. E. Madey, J. Chem. Phys. **76**, 710 (1982)
- [OHM 93] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, G. J. Mankey, R. F. Willis, Phys. Rev. B **47**, 1540 (1993)
- [PDo 92] *Spin-Split Image-Potential-Induced Surface-State on Ni(111)*, F. Passek, M. Donath, Phys. Rev. Lett. **69**, 1101 (1992)
- [PDo 93] F. Passek, M. Donath, Phys. Rev. Lett. **71**, 2122 (1993)
- [PMJ 92] *Two-Photon Photoemission as a Probe of Electron Interaction with Atomically Thin Dielectric Films on Metal Surfaces*, D. F. Padowitz, W. R. Merry, R. E. Jordan, C. B. Harris, Phys. Rev. Lett. **69**, 3583 (1992)
- [PMM 95a] *Quantization of electronic states in ultrathin xenon layers*, R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann, Surf. Sci. **325**, 336 (1995)
- [PMM 95b] *Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111)*, R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann, Surf. Sci. **336**, 113 (1995)
- [Poh 97] *Katalytische Chemie von CO₂ an sauberen und modifizierten Kupferoberflächen untersucht mittels oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie und Röntgen-Photoemissionsspektroskopie*, M. Pohl, Diss. Univ. Düsseldorf (1997), ISBN 3-8265-3884-6

- [QOs 93] *Image-Potential states and surface plasmons: Temperature dependence*, B. Quiniou, R. M. Osgood Jr., Phys. Rev. B **47**, 9971 (1993)
- [RDo 86] *The role of the $2\pi^*$ level in CO chemisorption on metal surfaces*, J. Rogozik, V. Dose, Surf. Sci. **176**, L847 (1986)
- [RDP 85] *$2\pi^*$ affinity level of adsorbed CO: Bonding and dispersion*, J. Rogozik, V. Dose, K. C. Prince, A. M. Bradshaw, P.S. Bagus, K. Hermann, P. Avouris, Phys. Rev. B **32**, 4296 (1985)
- [RMB 91] *Inverse Photoemission-Study of Carbon-Monoxide Bonding to Transition-Metals*, G. Rangelov, N. Memmel, E. Bertel, V. Dose, Surf. Sci. **251**, 965 (1991)
- [SAE 94] *Time Resolved Two Photon Photoemission from Cu(100): Energy Dependence of Electron Relaxation*, C. A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, D. A. Mantell, J. Gao, Y. Gao, Phys. Rev. B. **50**, 8957 (1994)
- [Sch 76] N. Schwentner, Phys. Rev. B **14**, 5490 (1976)
- [SED 92] *Exchange Splitting of Sp-Like Surface-States on Ni(001)*, K. Starke, K. Ertl, V. Dose, Phys. Rev. B **45**, 6154 (1992)
- [SFE 88] *Femtosecond Studies of Image-Potential Dynamics in Metals*, R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, T. W. Capehart, Phys Rev Lett. **61**, 2596 (1988)
- [SFE 90] *Femtosecond dynamics of the $n=2$ image-potential state on Ag(100)*, R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesely, T. W. Capehart, Phys. Rev. B **41**, 5436 (1990)
- [SFF 92] *Lifetime of Image-Potential States on Metal-Surfaces*, S. Schuppler, N. Fischer, T. Fauster, W. Steinmann, Phys. Rev. B **46**, 13539 (1992); Phys. Rev. B **47**, 10058 (1993) (erratum)
- [SFS 90] *Image-potential states on Ni(111): A Two-photon-photoemission study*, S. Schuppler, N. Fischer, W. Steinmann, R. Schneider, E. Bertel, Phys. Rev. B **42**, 9403 (1990)
- [SHF 94] *The Unusual Properties of Beryllium Surfaces*, R. Stumpf, J. B. Hannon, P. J. Feibelman, E. W. Plummer, Proc. 134th WE-Heraeus Sem. 1994: Electr. surf. and interface states on metallic systems; Eds.: E. Bertel, M. Donath; World Scientific Singapore
- [SHi 86] *Spectroscopy of image-potential states with inverse photoemission*, D. Straub, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **33**, 2256 (1986)
- [SKA 76] N. V. Smith, M. M. Knapp, J. A. Anderson, G. J. Lapeyre, Phys. Rev. B **13**, 4462 (1976)
- [SKe 90] K. E. Smith, S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **64**, 567 (1990)
- [Smi 85] N. V. Smith, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985)
- [Smi 92] N. V. Smith, Comments Condens. Matter Phys. **15**, 263 (1992)

- [Smi 93] *Inverse photoemission*, N. V. Smith, Rep. Prog. Phys. **56**, 1228 (1993)
- [Ste 89] *Spectroscopy of Image-Potential States by Two-Photon Photoemission*, W. Steinmann, Appl. Phys. A **49**, 365 (1989)
- [Ste 93] *Spectroscopy of Image States by 2-Photon Photoemission*, W. Steinmann, Prog. Surf. Sci. **42**, 89 (1993)
- [Ste 94] *Two-Photon Photoelectron Spectroscopy of Electronic States at Metal Surfaces*, W. Steinmann, Phys. Stat. Sol. B - Basic Research: Laser Spec. and Photochem. on Metal Surf. Part 1 (1994); Eds.: Hai-Lung Dai, Wilson Ho.
- [SXY 88] L. Surnev, Z. Xu, J. T. Yates, Jr., Surf. Sci. 201, **1** (1988)
- [TJo 92] K. D. Tsuei, P. D. Johnson, Phys. Rev. B **45**, 13827 (1992)
- [TUY 85] *An infrared reflection-adsorption study of CO chemisorbed on clean and sulfided Ni(111) - evidence for local surface interactions*, M. Trenary, K. J. Uram, J. T. Yates Jr., Surf. Sci. **157**, 512 (1985)
- [UPH 92] L. E. Urbach, K. L. Percival, J. M. Hicks, E. W. Plummer, H. L. Dai, Phys. Rev. B **45**, 3769 (1992)
- [WAe 98] *Femtosekundendynamik in Metallen -Das kurze Leben heißer Elektronen*, M. Wolf, M. Aeschlimann, Phys. Blätter **54**, 145 (1998)
- [WKH 96] *Ultrafast dynamics of electrons in image potential states on clean and Xe covered Cu(111)*, M. Wolf, E. Knoesel, T. Hertel, Phys. Rev. B **54**, R5295 (1996)
- [Wol 97] *Femtosecond dynamics of electronic excitations at metal surfaces*, M. Wolf, Surf. Sci. **343**, 377 (1997)
- [WSM 80] *Photoelectron spectroscopy of solids and their surfaces*, R. H. Williams, G. P. Srivastava, I. T. McGovern, Rep. Prog. Phys. **43**, 1357 (1980)

C Liste häufig verwendeter Abkürzungen und Formelzeichen

PE	Photoemission
PES	Photoemissionsspektroskopie
UPS	UV Photoemissionsspektroskopie (<i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>)
ARPES	winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie (<i>angular resolved photo-emissionspectroscopy</i>)
1-PPE	1-Photon Photoemission
2-PPE	2-Photon Photoemission
IPE	Inverse Photoemission
IPS	Inverse Photoemissionsspektroskopie
AES	Auger Elektronen Spektroskopie
LEED	niederenergetische Elektronenbeugung (<i>low energy electron diffraction</i>)
TOF	Flugzeit(-Spektrometer) (<i>time of flight</i>)
MCP	Multikanalplatte, 2-dim. signalverstärkende Platte (<i>multi channel plate</i>)
VUV	hochenergetische UV-Strahlung (<i>vacuum ultra violet</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width half minimum</i>)
IS	Bildladungszustand (<i>image state</i>)
SS	Oberflächenzustand (<i>surface state</i>)
S, S ₁	Bezeichnung zweier Oberflächenzustände
Λ_1, Λ_3	Elektronenbänder entlang der Γ L-Kristallrichtung (Λ_1 = totalsymmetrisch, Λ_3 = antisymmetrisch)
E_i, E_f	Elektronenenergie von Anfangs- (<i>initial</i>) und Endzustand (<i>final</i>) im PE-Prozeß
E_{IS}, E_{SS}	Elektronenenergien von Oberflächenzuständen
I_{IS}, I_{SS}	Signalintensitäten
E_B	Bindungsenergie von Elektronen im Kristall (bzgl. Fermi-niveau)
E_{Vak}	Vakuumniveau
E_F	Fermi-niveau
$h\nu$	Photonenergie
Φ	Austrittsarbeit
T_{Pr}	Probentemperatur
Γ, K, L, M	Kristallographische Punkte in 3-dimensionaler Brillouinzone
$\bar{\Gamma}, \bar{K}, \bar{M}$	Punkte in 2-dim Brillouinzone, $\bar{\Gamma}$ entspricht Richtung senkrecht zur Oberfläche
σ, π	Molekülorbitale, gebildet aus s- bzw. p-artigen Atomorbitalen

D Lebenslauf

Name, Vorname:		Paucksch, Roland
Geburtsdatum und -ort:	29.11.1963	in Hannover
Eltern:		Eberhard Paucksch Margrit Paucksch, geb. Koppe
Familienstand:		verheiratet
Schulausbildung:	08.70 - 09.72	Grundschule, Kassel
	09.72 - 02.74	Grundschule, Stuttgart
	02.74 - 06.74	Grundschule, Kassel
	07.74 - 06.83	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Kassel
Grundwehrdienst:	07.83 - 09.84	Fernmeldekompanie, Frankenberg/Eder
Hochschulausbildung:	10.84 - 10.90	Physikstudium, Universität Göttingen
	10.90	Abschluß: Diplom
	04.91 – 02.97	Promotionsstudium, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität GH Essen
Tätigkeiten:	11.90 - 03.91	wissenschaftliche Hilfskraft der Universität Göttingen
	04.91 – 02.97	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität Essen
	02.97 – jetzt	selbständiger Vermögensberater, Düsseldorf

E Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Laser- und Plasmaphysik in der Universität-Gesamthochschule Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Zacharias durchgeführt, für dessen Aufgabenstellung und Denkanstöße ich sehr dankbar bin.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen für ihren persönlichen Einsatz bei der Unterstützung im „Experimentieralltag“ und das freundschaftliche Arbeitsklima danken. Spezieller Dank gebührt Herrn Dr. Jörg Kutzner, dessen Einsatz bei der Erzeugung der UV-Lichtimpulse und auch bei der Durchführung der Experimente sehr hilfreich war. Herrn Dipl. Phys. Christian Jabs danke ich für seine tatkräftige Hilfe beim Einsatz der Datenaufnahme mittels TDC und nicht zuletzt für seine vielen Fragen, Ideen und Anregungen bezüglich der angewandten Technik.

Danken möchte ich auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen Braun von der Universität Münster für die Berechnung der theoretischen Ein-Photon-Photoemissionsspektren nach dem relativistischen Ein-Schritt-Photoemissionsmodell.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Kutsch, dem Leiter unserer Feinmechanikwerkstatt, für die vielen Überstunden bei der Entwicklung der Elektronenspiegel und die vielen guten Ratschläge zur Realisierung vieler apparativer Details.

Meiner lieben Frau danke ich für ihr unerschütterliches Vertrauen in mich und den steten Ansporn, „am Ball“ zu bleiben. Allen meinen Freunden danke ich für ihr Verständnis und ihre Geduld während des Entstehens dieser Arbeit.